Untersuchungen und Berechnungen über die photochemische Phosgenbildung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Willy Brenschede

aus Hamm in Westfalen

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 11. 1934
Tag der Promotion: 20. 6. 1935.

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld Ostpr.

167

Referenten:

Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Inhalt

Einleitung

I. Teil

Das Abklingen der Ketten der photochemischen Phosgenbildung nach Verdunkeln des Lichtes.

II. Teil

Die Berechnung der Teilreaktionskonstanten.

III. Teil

Die Wiederholung der Versuche Rollefson's über die gekoppelte Phosgen- und Chlorwasserstoffbildung.

Anhang

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0012

Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten unseres Institutes (1—7) ist die photochemische und thermische Phosgenbildung eingehend behandelt worden. Es konnte ein Reaktionsschema aufgestellt werden, das die Phosgenbildung in jeder Hinsicht zu beschreiben gestattete. Trotz der zahlreichen Untersuchungen war es aber noch nicht gelungen, die Absolutwerte der Reaktionskonstanten der Zwischenreaktionen mit Sicherheit anzugeben.

Ich habe versucht, das vorhandene Material der Phosgenbildung so zu erweitern, daß eine sichere Berechnung der Reaktionskonstanten möglich wurde.

Die Versuche, die nach einer neuen Richtung durchgeführt wurden, sind in Teil 1 meiner Abhandlung beschrieben.

Teil 2 enthält die Berechnung der Teilreaktionskonstanten.

Während meiner Untersuchungen erschien eine Arbeit von Rollefson, welcher auf Grund von Versuchen über die Beziehung der HCl-Bildung zur $COCl_2$-Bildung Einwände gegen das bestehende Reaktionsschema machte. Die Versuche wurden darauf einer Nachprüfung unterzogen. Davon handelt Teil 3 der folgenden Arbeit.

I. Teil

Das Abklingen der Ketten der photochemischen Phosgenbildung nach Verdunkeln des Lichtes

Die Frage nach dem Anlaufen und Abklingen einer photochemischen Kettenreaktion bei Einsetzen bezw. Aufhören der Belichtung war bisher Gegenstand nur weniger Untersuchungen. In einer ausführlichen Abhandlung fanden Weigert u. Kellermann (8) bei der Chlorknallgasreaktion unter Anwendung der Töpler'schen Schlierenmethode unter anderem, daß etwa $^1/_{100}$ sec nach Belichtung des Gasgemisches durch einen elektrischen Funken die Sekundärreaktion sich in Gestalt einer Schliere bemerkbar machte. Den Bruchteil einer Sekunde später war diese Schliere bereits wieder verschwunden.

Weitere Untersuchungen stammen von Ichikawa (9) und Kokotschaschwili (10). Beide Autoren behandelten das Anlaufen und Abklingen der Ketten bei derselben Reaktion mit Hilfe eines empfindlichen Membran-Manometers, dessen Durchbiegung sie auf einem laufenden Film registrierten. Ichikawa fand, daß etwa $^1/_{12}$ sec nach Belichtung die Reaktionsgeschwindigkeit auf 50% gesunken war. Für denselben Effekt gibt Kokotschaschwili $^1/_{100}$ sec an.

Zwei weitere Arbeiten stammen von Briers, Chapmann u. Walters (11) und von Briers u. Chapmann (12). Sie versuchten, die mittlere Lebensdauer des bei der untersuchten Reaktion auftretenden aktiven Zwischenproduktes zu bestimmen. In der zweiten Abhandlung z. B. belichten sie ein Gemisch von H_2 und Br_2 intermittierend mit Hilfe einer schnell rotierenden, mit Ausschnitten versehenen Scheibe. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der absorbierten Lichtenergie wächst, ändert sich dieselbe mit der Drehzahl der Scheibe. Sie wächst von einem konstanten

Anfangswert bei genügend langsamer Rotation bis zu einem konstanten Endwert bei genügend schneller Rotation. Letztere muß so schnell sein, daß die Zeiten zwischen den Belichtungen klein sind im Vergleich zur mittleren Lebensdauer des aktiven Zwischenprodukts. Unter Annahme verschiedener Vereinfachungen gelangten sie durch mathematische Analyse ihrer Ergebnisse zu einer mittleren Lebensdauer des postulierten, aktiven Zwischenprodukts von 0,063 sec. Diese Größe ist jedoch von der Intensität des absorbierten Lichtes abhängig.

Die in den erwähnten Arbeiten gewonnenen Ergebnisse über das Anlaufen und Abklingen photochemischer Kettenreaktionen sind indessen mehr qualitativer Natur. Für genauere kinetische Rechnungen sind sie nicht geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wird das Abklingen der Ketten nach Verdunkeln untersucht, und zwar bei der photochemischen Phosgenbildung aus CO und Cl_2. Das angewandte Verfahren ermöglichte es, diese photochemische Nachwirkung in ihrem ganzen Verlauf exakt zu verfolgen und quantitativ auszuwerten.

Die Methode war folgende: Das Reaktionsgefäß mit dem darin enthaltenen Gemisch CO + Cl_2 wurde intermittierend belichtet, und zwar so, daß die Belichtungszeit stets 0.9 sec betrug, während die zwischen den Belichtungen liegenden Dunkelheitsperioden zwischen 1.44 und 25.02 sec von Versuch zu Versuch variiert werden konnten. Die Versuche wurden bei derselben Temperatur, derselben Lichtintensität und denselben Chlor- und Kohlenoxyddrucken ausgeführt.

Da die Reaktion unter Abnahme der Molzahl verläuft, konnte sie manometrisch verfolgt werden.

Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. Umsatz dividiert durch die Belichtungszeit, von Punkt zu Punkt bestimmt. Bei den unterbrochenen Belichtungen galt als die Belichtungszeit die Summe der ganzen Zahl von Belichtungen, deren jede 0.9 sec betrug. Es ergaben sich so Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit bei unterbrochener Belichtung, die je nach Länge der Dunkelzeiten bis zu etwa 50% größer waren als die bei ununterbrochener Belichtung erhaltenen.

Die Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie die in den vorhergehenden Arbeiten über die photochemische Phosgenbildung benutzte. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Quarzglasgefäß (Länge 70 mm, Durchm. 60 mm) mit planen Stirnwänden Es befand sich in einem mit fließendem Wasser durchströmten Blechkasten.

Die Lichtquelle.

Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe, die in end-on-Stellung brannte. Ihr Licht wurde unter Benutzung zweier Kondensorlinsen fokussiert und wieder parallel gemacht. Es durchdrang das Reaktionsgefäß in seiner vollen Breite. Es wurde mit der Wellenlänge $\lambda = 4358$ A gearbeitet, die durch folgende Filter ausgesondert wurde:

1) 5 cm-Schicht $NiSO_4$-Lösung $^1/_{10}$ molar
2) Filterglas BG 12, 1 mm (Schott & Gen. Jena)
3) Filterglas GG 3, 2 mm (Schott & Gen. Jena).

Die verwendeten Gase.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und bei tiefer Temperatur im Hochvakuum unter ständigem Pumpen dreimal fraktioniert. Es wurde in Kohlensäure-Alkohol-Gemisch aufbewahrt.

Das Kohlenoxyd wurde in der üblichen Weise aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure entwickelt, durch zwei Waschflaschen mit konz. Kalilauge und konz. Schwefelsäure geleitet und in einem Gasometer über konz. Schwefelsäure aufbewahrt.

Der Lichtunterbrecher.

Zum Unterbrechen des Lichtes diente anfänglich ein Compurverschluß, der im Brennpunkt des Strahlenganges befestigt war. Es erwies sich als zweckmäßig, jeweils eine Sekunde zu belichten. Die Zeiten zwischen den Belichtungen wurden mit der Stoppuhr bestimmt. Die am Verschluß eingestellte Belichtungszeit von 1 sec änderte sich aber bald durch das oftmalige Aufziehen hintereinander um mehr als 10%. Der Compur war demnach für meine Zwecke untauglich.

Es wurde nun ein Apparat konstruiert, der diese Nachteile vermied. In Figur 1 ist dieser Apparat in Vorder- und Seitenansicht wiedergegeben.
Ein Synchronmotor M trieb über ein Zahnradvorgelege einen rotierenden Flügel F an. Dieser bestand aus einem auf der Vorgelegewelle befestigten Stabe, an dessen äußerstem Ende ein Blechstreifen befestigt war. Bei jeder Umdrehung des Flügels durchschnitt dieser Streifen den Strahlengang des Lichtes etwa an der Stelle des Brennpunktes und verdunkelte das Gefäß für den Bruchteil einer Sekunde. Die Uebersetzung war so bemessen, daß die zwischen diesen Verdunkelungen liegenden Lichtzeiten genau 0,9 sec betrugen. Unmittelbar hinter dem rotierenden Flügel befand sich eine drehbare Scheibe S, die an ihrer Peripherie 12 Ausschnitte aufwies. Die „stehengebliebenen" Teile zwischen den Ausschnitten hatten die gleiche Breite wie diese. Jeder dieser Ausschnitte konnte nach Belieben durch ein kleines Kläppchen zugedeckt werden. Die Scheibe war so angebracht, daß sie den Strahlengang fast an derselben Stelle wie der rotierende Flügel abschneiden und wieder öffnen konnte. Sie wurde durch ein Federwerk B angetrieben. Ihre Drehung erfolgte nur dann, wenn der Flügel, während er den Strahlengang unterbrach, eine Sperrvorrichtung V auslöste, und zwar immer nur um $^1/_{24}$ ihres Umfanges. Der rotierende Flügel ermöglichte also eine gegebene konstante Belichtungszeit, während die ruckweise sich drehende Scheibe es gestattete, jenachdem wieviel und welche Ausschnitte durch Kläppchen verdeckt waren, verschiedene Dunkelzeiten einzustellen. Die kürzeste Dunkelzeit betrug 1.26 sec.

Die Versuche.

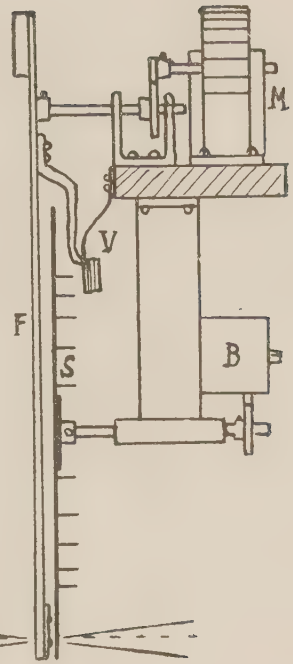
Im Folgenden ist eine endgültige Versuchsreihe wiedergegeben, die aus vier Einzelversuchen besteht. (Tab. 1—4) Es bedeuten:

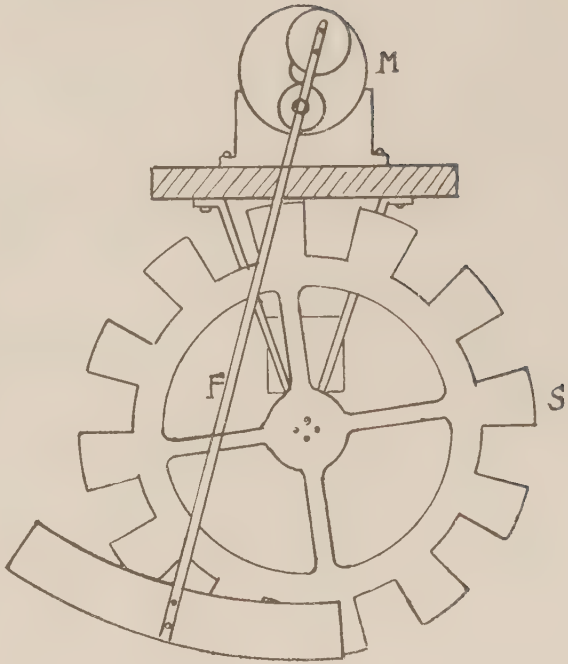
Δt die tatsächliche Belichtungszeit, bezw. die Summe der einzelnen Belichtungen in min

$\overline{Cl_2}$ bezw. $\overline{CO}$ die über die betreffenden Intervalle gemittelten Cl_2 bezw. CO — Drucke in mm Hg bei Versuchstemperatur

T die Versuchstemperatur in °C

Figur 1





$-\frac{\Delta p}{\Delta t}$ die für die Intervalle mittleren Druckabnahmen in mm Hg/min

k_p bezw. k'_p sind erhalten aus der Beziehung

$$k_p = \frac{-\Delta p/\Delta t}{\overline{Cl_2}^{3/2}\,\overline{CO}^{1/2}}$$

unter k'_p sind diese Werte bei intermittierender, unter k_p dieselben bei kontinuierlicher Belichtung aufgeführt.

Tabelle 1

Dunkelzeit 1.44 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 8.8° C
Lampe: 137.5 Volt, 2.73 Amp.
Cl_2 = 303.0 mm, CO = 192.7 mm

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^{-4}$	$k_p \cdot 10^{-4}$
0.750	295.5	185.2	20.0		2.90
0.360	283.6	173.3	24.5	3.90	
0.540	273.1	162.8	22.4	3.90	
0.540	261.4	151.1	21.1	4.05	
0.750	249.3	139.0	16.9		3.64
0.540	238.1	127.8	17.9	4.33	
0.540	229.0	118.7	15.9	4.21	
0.720	219.3	109.0	15.0	4.43	
1.000	208.5	98.2	10.8		3.62
0.900	197.8	87.5	11.7	4.49	
0.900	187.8	77.5	10.6	4.67	
1.080	178.2	67.9	8.99	4.58	
1.260	168.7	58.4	7.40	4.40	
1.500	160.0	49.7	5.40		3.78
1.800	151.1	40.8	5.44	4.51	
2.160	141.5	31.2	4.30	4.58	
2.520	132.8	22.5	3.22	4.45	
4.000	125.3	15.0	1.75		3.23

Tabelle 2

Dunkelzeit 3.42 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 8.7° C
Lampe: 137.5 Volt, 2.72 Amp.
Cl_2 = 302.9 mm, CO = 192.9 mm

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^{-4}$	$k_p \cdot 10^{-4}$
0.750	296.3	186 3	17.5		2.52
0.450	284.4	174.4	24.0	3.80	
0.540	272.9	162.9	22.6	3.94	
0.630	260.0	150.0	21 4	4 17	
0,750	247.0	137.0	16.7		3.67
0.540	235.9	125.9	18 3	4.51	
0.720	224.8	114.8	17.0	4.66	
0.630	214.4	104.4	15.3	4.75	
0.810	203.6	093.6	13.6	4.84	
1 500	191.6	081.6	09.00		3.76
0.750	179.9	069.9	10.30	5.12	
1.260	170.0	060.0	08.35	4.85	
1.440	159.4	049.4	07.50	5.31	
1.710	149.1	039.1	06.73	5.03	
1.980	139.5	029.5	04.74	5.30	
4.000	129.8	019.8	02.50		3.80

Tabelle 3

Dunkelzeit 7.74 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 9.0° C
Lampe: 137.4 Volt, 2.72 Amp.
Cl_2 = 302.6 mm, CO = 192.5 mm

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^{-4}$	$kp \cdot 10^{-4}$
0.750	295.9	185.8	17.9		2.58
0.360	284.3	174.2	27.2	4.30	
0.405	274.5	164.4	23.9	4.11	
0.750	263.5	153.0	17.5		3.32
0.450	251.7	141.6	22.0	4.59	
0.450	242.0	131.9	20.7	4.78	
0.495	232.5	122.4	19.8	5 00	
1.000	231.3	111.2	12.6		3.36

0.585	210.5	100.4	15.4	5.03	
0.765	200.7	090.6	13.7	5.11	
0.795	190.6	080.5	12.0	5.07	
1.125	179.9	069.8	10.6	5.24	
1.920	167.9	057.8	06.32		3.81
1.305	157.2	047.1	07.13	5.28	
1.485	148.2	038.1	05.93	5.30	
2.300	137.3	027.2	04.53	5.39	
4.500	127.9	017.1	02.16		3.65
11.500	117.2	007.1	00.90		2.66

Tabelle 4

Dunkelzeit 25.02 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 8.8° C
Lampe: 137.5 Volt, 2.73 Amp.
Cl_2 = 302.6 mm, CO = 192.8 mm

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^{-4}$	$k_p \cdot 10^{-4}$
0.634	296.5	186.7	19.2		2.74
0.500	285.2	175.4	20.2		3.16
0.390	274.4	164.6	29.3	4.87	
0.510	262.1	152.3	25.7	4.90	
0.480	249.9	141.1	23.7	5.04	
0.733	237.9	128.1	14.9		3.59
0.660	226.9	117.1	19.8	5.32	
0.600	215.1	105.3	17.0	5.23	
0.555	205.6	095.8	15.2	5.25	
0.795	192.8	083.0	13.4	5.46	
1.167	182.8	073.0	07.93		3.74
0.945	173.6	063.8	09.78	5.35	
1.080	164.4	054.6	08.41	5.26	
1.335	155.1	045.3	07.11	5.44	
0.885	147.6	037.8	05.97	5.42	
1.590	131.9	022.1	03.83	5.36	

Die k_p-Werte zeigen eine gute Konstanz, abgesehen von dem üblichen Anstieg zu Beginn, der auf geringe Verunreinigung des CO zurückzuführen ist, und dem üblichen Abfall zum Schluß der Reaktion, der im eigent-

lichen Reaktionsmechanismus begründet liegt. Die Mittelwertsbildung über alle k_p, ausgenommen die zu niedrigen Werte zu Beginn und am Ende, liefert:

$$k_p = 3.70 \cdot 10^{-4}.$$

Die über dieselben Bereiche gemittelten k'_p liefern die in Tabelle 5 verzeichneten Werte.

Tabelle 5

Tabelle	k'_p (mittel)
1	$4.47{,}10^{-4}$
2	4.93
3	5.13
4	5.34

Deutung der Versuchsergebnisse.

In sieben Arbeiten des hiesigen Institutes wurde gezeigt, daß folgender Mechanismus den Versuchsergebnissen über die photochemische Phosgenbildung in befriedigender Weise gerecht wurde.

1) $Cl_2 + E = Cl + Cl.$ k_1
2) $Cl + CO + M = COCl + M$ } Gleichgew. k_2
3) $COCl + M = CO + Cl + M$ } Gleichgew. k_3
4) $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$ k_5
5) $COCl + Cl = CO + Cl_2$ k_4
5') $Cl + Wand = \frac{1}{2} Cl_2 + Wand$ k'_5

Der Quotient k_3/k_2 bedeutet die Gleichgewichtskonstante K_{COCl}. Auf Grund dieses Schemas soll im folgenden das Anlaufen und Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsetzen bezw. Aufhören der Belichtung berechnet werden.

1. Das Abklingen der Reaktion nach Aufhören der Belichtung.

Es sei eine Voraussetzung gemacht, die sich nachher als berechtigt erweisen wird (siehe Anhang). Wie schon

in einer früheren Arbeit (4) abgeschätzt werden konnte, soll K_{COCl} einen solchen Wert haben, daß im Gleichgewicht zwischen CO, Cl und COCl bei nicht zu geringen CO-Drucken die Konzentration der Cl-Atome gegenüber der der COCl-Moleküle gering ist, sodaß sie als additives Glied neben der Konzentration des COCl vernachlässigt werden darf.

Dann gilt für die COCl-Konzentration, für die die Vorgänge 5 und 5' maßgebend sind:

$$-\,d\,[COCl]/dt = 2\,k_5\,[COCl]\cdot[Cl] + k'_5\cdot[Cl]$$

[Cl] wird aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{[CO]\cdot[Cl]}{[COCl]} = K_{COCl}$$ eliminiert.

$$-\,d\,[COCl]/dt = \frac{2\cdot k_5\cdot K_{COCl}}{[CO]}[COCl]^2 + \frac{k'_5\cdot K_{COCl}}{[CO]}[COCl]$$

Es wird gesetzt:

$2\cdot k_5\cdot K_{COCl}/[CO] = a$; $k'_5\cdot K_{COCl}/[CO] = b$.

Die Integration liefert dann:

$$-\int\frac{d\,[COCl]}{a\cdot[COCl]^2 + b\cdot[COCl]} = \int dt + c$$

$$\frac{1}{b}\cdot\ln\frac{[COCl] + \frac{b}{a}}{[COCl]} = t + c.$$

Für die Integrationskonstante c ergibt sich aus den Bedingungen: $t = 0$; $[COCl] = [COCl]'$

$$c = \frac{1}{b}\ln\left[1 + \frac{\frac{b}{a}}{[COCl]'}\right]$$

wenn unter [COCl]' die Konzentration des COCl im Moment des Verdunkelns verstanden werden soll. Dann folgt für die Konzentration des COCl als Funktion von t:

$$[COCl] = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{b}{a\ [COCl]'}\right] e^{t.b} - 1}$$

In diese Gleichung werden die obigen Ausdrücke für a und b eingesetzt. An Stelle von [COCl]' tritt gemäß Teilreaktion 4) der Quotient:

$$\frac{d\ [COCl_2]'/dt}{k_4 \cdot [Cl_2]}$$

d [$COCl_2$]'/dt bedeutet die Geschwindigkeit der Phosgenbildung im Moment des Verdunkelns.

Gl. (1) $$[COCl] = \frac{k'_5}{2k_5} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{k'_5\ k_4}{k_5} \frac{[Cl_2]}{2 \cdot d\ [COCl_2]'/dt}\right] e^{t \frac{k'_5\ K_{COCl}}{[CO]}} - 1}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens erhält man dann zufolge Teilreaktion 4), wenn man noch den Brigg'schen Logarithmus einführt:

Gl. (2) $$d[COCl]_2/dt = \frac{k_4 k'_5\ [Cl_2]}{2k_5} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{k_4 k'_5}{k_5} \frac{[Cl_2]}{2d[COCl_2]'/dt}\right] 10^{\frac{t \cdot k'_5}{2.3 \cdot [CO]} K_{COCl}} - 1}$$

Für $\frac{k_4 k'_5}{k_5}$ und $k'_5 \cdot K_{COCl}$ werden α bezw. β eingesetzt.

Gl. (3) $$d[COCl_2]/dt = \frac{\alpha\ [Cl_2]}{2} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{\alpha\ [Cl_2]}{2d[COCl_2]'/dt}\right] 10^{\frac{t \cdot \beta}{2.3\ [CO]}} - 1}$$

2. Das Anlaufen der Reaktion bei Einsetzen der Belichtung.

Hier sei dieselbe Voraussetzung gemacht, nämlich daß K_{COCl} so klein ist, daß [Cl] neben [COCl] als additives Glied vernachlässigt werden darf. Ferner ist hier noch folgende Vereinfachung erlaubt. Bei dem sehr schnellen Anstieg von [COCl] bei Einsetzen der Belichtung darf die Diffusion der Chloratome zur Wand als verzögernder Vorgang vernachlässigt werden. Die hierdurch bedingte Abnahme der Cl-Atome ist gegenüber der Zahl der pro Zeiteinheit durch das Licht erzeugten Cl-Atome außerordentlich gering. Dagegen macht sich der kettenabbrechende Vorgang:

$$COCl + Cl = CO + Cl_2$$

dadurch bemerkbar, daß er die Erreichung der stationären COCl-Konzentration erheblich verzögert.

Wenn unter I_{abs} die in der Sekunde pro Liter absorbierte Anzahl Einstein verstanden werden soll, ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit des COCl:
$d[COCl]/dt = 2I_{abs} - 2k_5 \cdot [COCl]\,[Cl] \cdot [Cl]$ wird aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{[CO] \cdot [Cl]}{[COCl]} = K_{COCl}$$

eliminiert:

$$d\,[COCl]/dt = 2I_{abs} - 2\,\frac{k_5 \cdot K_{COCl}}{[CO]}[COCl]^2$$

Es wird gesetzt:

$$2\,I_{abs} = m; \qquad 2\,\frac{k_5\,K_{COCl}}{[CO]} = n.$$

Durch Integration folgt:

$$\int \frac{d\,[COCl]}{m - n\,[COCl]^2} = \int dt + c$$

$$\frac{1}{2\sqrt{mn}} \ln \frac{\sqrt{m} + \sqrt{n}\,[COCl]}{\sqrt{m} - \sqrt{n}\,[COCl]} = t + c$$

Für t = O ist [COCl] = O, also auch c = O, sodaß man für die Konzentration des COCl als Funktion der Zeit t erhält:

$$[COCl] = \sqrt{\frac{m}{n}} \left[1 - \frac{2}{e^{t\,2\sqrt{m\,n}} + 1} \right]$$

Nach Einsetzen der Werte für m und n und Einführen des Brigg'schen Logarithmus folgt:

$$\text{Gl. (4)} \quad [COCl] = \sqrt{\frac{I_{abs}\,[CO]}{k_5 \cdot K_{COCl}}} \cdot \left[1 - \frac{2}{10^{\frac{t \cdot 4}{2 \cdot 3} \sqrt{\frac{I_{abs} \cdot k_5 \cdot K_{COCl}}{[CO]}}} + 1} \right]$$

Aus dem oben angegebenen Reaktionsmechanismus der photochemischen Phosgenbildung läßt sich die Geschwindigkeitsgleichung ableiten:

$$d\,[COCl_2]/dt = \frac{k_4}{k_5^{1/2}\,K_{COCl}^{1/2}}\, I_{abs}^{1/2} [CO]^{1/2} [Cl_2]$$

Aus dieser Beziehung gewinnt man den Ausdruck:

$$I_{abs} = \frac{k_5\, K_{COCl}}{[CO]} \left[\frac{d\,[COCl_2]'/dt}{k_4\,[Cl_2]} \right]^2$$

der in Gl. (4) eingesetzt wird. Es bedeutet darin $d[COCl_2]'/dt$ die Geschwindigkeit für das betreffende Sta- Es läßt sich nun noch der Ausdruck

$$\text{Gl. (5)} \quad [COCl] = \frac{d[COCl_2]'/dt}{k_4\,[Cl_2]} \cdot$$

$$\left[1 - \frac{2}{10^{\frac{t \cdot k_5 \cdot K_{COCl}}{k_4} \frac{1.74\; d[COCl_2]'/dt}{[CO]\,[Cl_2]}} + 1} \right]$$

Nach Teilreaktion 4) folgt dann:

Gl. (6) $d[COCl_2]/dt =$

$$d[COCl_2]'/dt \left[1 - \frac{2}{10^{\frac{t \cdot k_5 \cdot K_{COCl} \cdot 1.74 \cdot d[COCl_2]'/dt}{k_4 \cdot [CO] \cdot [Cl_2]} + 1}}\right]$$

Es läßt sich nun noch der Ausdruck $\frac{k_5 \cdot K_{COCl}}{k_4}$ durch den Quotienten der oben eingeführten Größen β und α ersetzen:

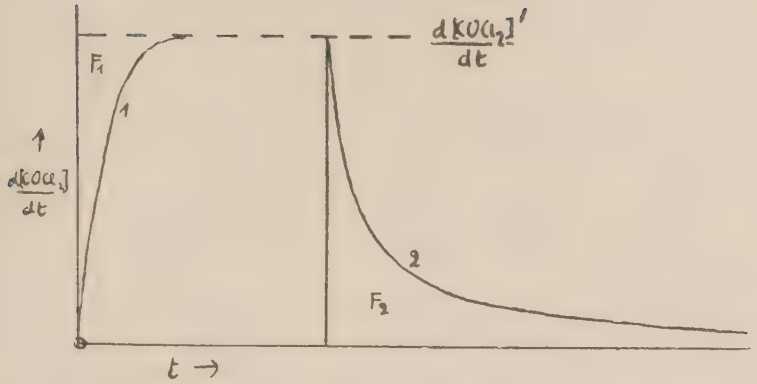
Gl. (7) $d[COCl_2]/dt = d[COCl_2]'/dt \cdot$

$$\left[1 - \frac{2}{10^{t \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1.74 \; d[COCl_2]'/dt}{[CO]\,[Cl_2]} + 1}}\right]$$

Mit Hilfe der beiden Gl. (3) und (7) ist man nun in der Lage, die Versuchsergebnisse quantitativ auszuwerten. (In ihnen sind alle Größen außer α und β aus den Versuchen bekannt. Die Bestimmung der α und β Werte erfolgte, wie weiter unten dargelegt wird, durch Probieren.) Die Integrale beider Gleichungen sind in geschlossener Form nicht darstellbar. Aus diesem Grunde wurde folgender Weg gewählt. Die Werte $d[COCl_2]/dt$ wurden als Funktion der Zeit t graphisch aufgetragen. Gl. (3) liefert dabei das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Belichtung (Kurve 1, Fig. 2) und Gl. (7) das Absinken derselben am Ende der Belichtung (Kurve 2).

Kurve 1 nähert sich schnell dem stationären Wert $d[COCl_2]'/dt$ und hat ihn vor Ende der Belichtung erreicht. Die von der Kurve 2 eingeschlossene Fläche F_2 wurde nun fortlaufend bis zu wachsenden Zeiten t ausgezählt. So ergaben sich eine Reihe von Werten, die die bis zu der betreffenden Zeit t nach der Belichtung gebildeten Mengen Phosgen darstellten. Von jedem dieser Werte wurde der Inhalt der von Kurve 1 eingeschlossenen Fläche F_1 abgezogen. Dies mußte aus dem Grunde geschehen, weil

Figur 2



durch die Art der unterbrochenen Belichtung die Versuche nur die Differenzen der beiden Flächen F_2 und F_1 lieferten.

Es sollen nun zunächst die Versuchsergebnisse, die in Tabelle 5 verzeichnet sind, in eine Form gebracht werden, in der sie mit den nach dem obigen Verfahren aus der Theorie zu ermittelnden Werten verglichen werden können. Zu diesem Zwecke seien drei Stadien der Reaktion herausgegriffen, und zwar die Punkte Cl_2 = 170, 200 und 235 mm. Hier wurden die Differenzen $k'_p - k_p$ für jede Dunkelzeit gebildet, die die Mehrbeträge der Konstanten der unterbrochenen Belichtung gegenüber der der kontinuierlichen Belichtung darstellen. Sie sind im folgenden den zugehörigen Dunkelzeiten gegenüber gestellt.

Dunkelzeit	1.26	3.42	7.74	25.02	sec
$(k'_p - k_p).10^{-4}$	0.77	1.23	1.43	1.64	

Durch Umrechnung erhält man hieraus die Phosgenmengen in Mol/Lit, die sich, dem Versuch gemäß, bei jeder unterbrochenen Belichtung von 0.9 sec als Mehrbetrag gegenüber der bei kontinuierlicher Belichtung von 0.9 sec gebildeten Phosgenmenge ergaben. Die Umrechnung geschah nach der Beziehung:

$$[COCl_2] = (k'_p - k_p) \cdot \frac{Cl_2^{3/2} \; CO^{1/2} \cdot 0.9 \cdot 273}{60 \cdot 760 \cdot 22.4 \cdot 282} \text{ Mol/Lit}$$

Cl_2 und CO sind in mm Hg bei Versuchstemperatur, die im Mittel 282°abs betrug, einzusetzen.
Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Sekunden Dunkelzeit	Cl_2 = 170 mm	Cl_2 = 200 mm	Cl_2 = 235 mm	
1.26	1.13	1.75	2.65	
3.42	1.80	2.82	4.24	
7.74	2.09	3.28	4.91	$[COCl_2]$
25.02	2.40	3.76	5.64	(Mol/Lit)·10^6

Jetzt wurde nach dem oben dargelegten Verfahren unter Benutzung eines bestimmten α und β Wertes in Gl. (3) und (7) versucht, die in Tabelle 6 verzeichneten Daten mit der Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Als beste α und β Werte ergaben sich:

$$\alpha = 3.19\ 10^{-5}$$
$$\beta = 8.10\ 10^{-4}.$$

Für die drei Stadien der Reaktion wurden mit Hilfe der Gl. (3) und (7) die im Dunkeln gebildeten Phosgenmengen, wie gezeigt wurde, graphisch ermittelt. Die Länge der jeweiligen Belichtungszeit von 0.9 sec ist dabei so reichlich bemessen, daß schon vor Mitte dieser Zeit die Phosgenbildungsgeschwindigkeit ihren stationären Wert praktisch erreicht hat. Bei Anwendung der kürzesten Dunkelzeit von 1.26 sec ist andererseits die Geschwindigkeit bis dahin auf einen so geringen Wert gesunken, daß bei nun folgender Lichtzeit das Anlaufen der Reaktionsgeschwindigkeit praktisch so erfolgt, als wenn es von dem Wert O ausginge. Jedenfalls wird die durch die Kurve eingeschlossene Fläche F_1 dadurch nur unwesentlich verringert. Die in Gl. (3) und (7) einzusetzenden Daten und ihre fertigen Formen sind im folgenden zusammengestellt.

1) Cl_2 = 170 mm

$[Cl_2] = 9.68\ 10^{-3}$ Mol/Lit
$[CO] = 3.41\ 10^{-3}$ Mol/Lit
$d\,[COCl_2]'/dt = 6.02\ 10^{-6}$ Mol/Lit · sec.

$$\text{Gl. (3)} \quad -d\,[COCl_2]/dt = 1.54\ 10^{-7} \cdot \frac{1}{1.0256\ 10^{t\ 0.1033} - 1}$$

Gl. (7) $d[COCl_2]/dt = 6.02 \cdot 10^{-6} \left[1 - \frac{2}{10^{t\ 8.06} + 1} \right]$

2) $Cl_2 = 200$ mm

$[Cl_2] = 1.14\ 10^{-2}$ Mol/Lit
$[CO] = 5.12\ 10^{-3}$ Mol/Lit
$d\ [COCl_2]'/dt = 9.41\ 10^{-6}$ Mol/Lit · sec

Gl. (3) $-d\ [COCl_2]/dt = 1.82\ 10^{-7} \cdot \frac{1}{1.0193\ 10^{t\ 0.0688} - 1}$

Gl. (7) $d\ [COCl_2]/dt = 9.41\ 10^{-6} \left[1 - \frac{2}{10^{t\ 7.12} + 1} \right]$

3) $Cl_2 = 235$ mm

$[Cl_2] = 1.34\ 10^{-2}$ Mol/Lit
$[CO] = 7.10\ 10^{-3}$ Mol/Lit
$d\ [COCl_2]'/dt = 1.41\ 10^{-5}$ Mol/Lit · sec

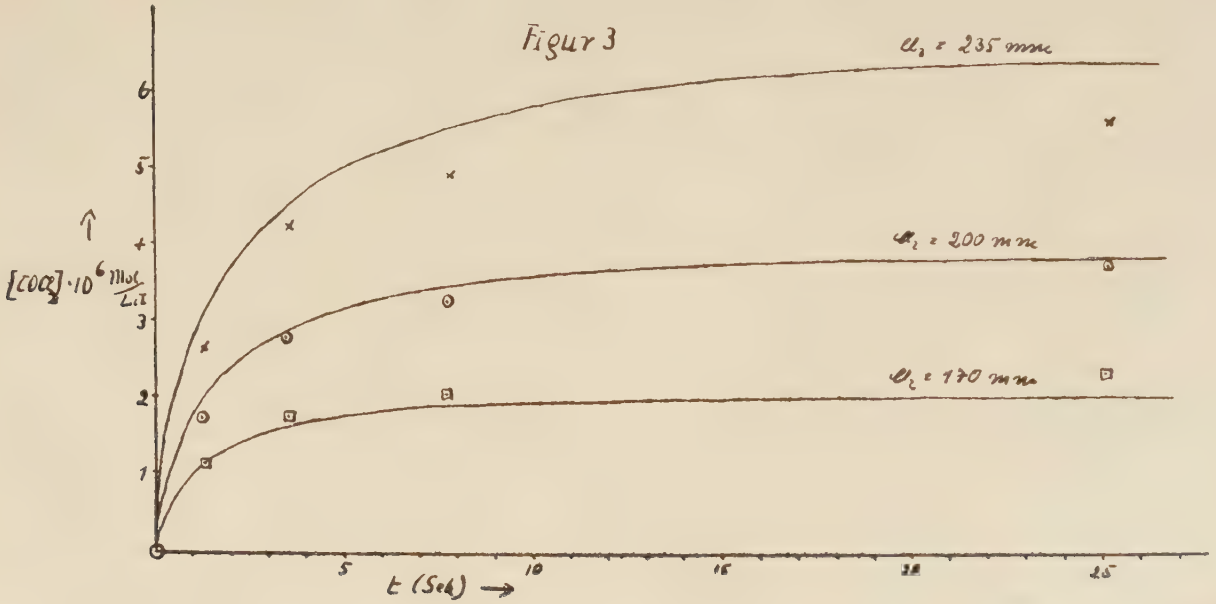
Gl. (3) $-d\ [COCl_2]/dt = 2.14\ 10^{-7} \cdot \frac{1}{1.0152\ 10^{t\ 0.0496} - 1}$

Gl. (7) $d[COCl_2]/dt = 1.41\ 10^{-5} \left[1 - \frac{2}{10^{t\ 6.55} + 1} \right]$

Die graphisch ermittelten $[COCl_2]$-Werte liefern Tabelle 7.

Tabelle 7

Sekunden Dunkelzeit	$Cl_2 =$ 170 mm	$Cl_2 =$ 200 mm	$Cl_2 =$ 235 mm	$[COCl_2]$ (Mol/Lit)·10^6
1	1.02	1.78	2.70	
2	1.37	2.42	3.72	
5	1.75	3.18	5.04	
10	1.92	3.60	4.85	
20	2.00	3.83	6.34	


Figur 3
a_1 = 235 mm
a_2 = 200 mm
a_3 = 170 mm
$[CO_2] \cdot 10^6$ Mol/Lit
t (Sek) →
1
2
3
4
5
6
5
10
15
20
25

Diese Werte liefern die in Fig. 3 abgebildeten drei Kurven, die die im Dunkeln gebildeten Phosgenmengen als Funktion der Dunkelzeit darstellen. Gleichzeitig sind darin die sich aus den Versuchen ergebenden Werte (Tab. 6) eingezeichnet.

Diskussion der Ergebnisse.

Wir sehen in Fig. 3 wie die durch den Versuch ermittelten Werte zu den aus der Theorie abgeleiteten Kurven passen. Die Uebereinstimmung ist aus folgendem Grunde als gut zu bezeichnen. Wir sehen in den Tabellen 1—4, daß die Konstanten k_p bei der kontinuierlichen Belichtung zu Beginn ansteigen. Es konnte durch Versuche gezeigt werden, daß das auf geringe Verunreinigungen im CO zurückzuführen war. Diese Verunreinigung, die sich dort zu Beginn störend bemerkbar machte, mußte auf die Phosgenbildung im Dunkeln, die ja mit einer durchschnittlich 100 mal geringeren Geschwindigkeit verläuft, einen sehr starken Einfluß haben. So ist es erklärlich, daß die Geschwindigkeit im ersten Teil der Reaktion etwas hinter der aus der Berechnung folgenden zurückblieb.

Bei der Ermittlung der passendsten α und β Werte wurde festgestellt, daß ein bereits zweimal größerer wie kleinerer Wert für α mit dem jeweils passendsten β-Wert Kurven liefert, die mit den Versuchsdaten nicht mehr vernünftig in Uebereinstimmung zu bringen waren. Die Werte $\alpha = k_4 k'_5/k_5$ und $\beta = k'^5 \cdot K_{COCl}$ sind also in denkbar engen Grenzen festgelegt.

Es wurde gelegentlich beobachtet, daß die Phosgenbildung nach Belichtung noch über viele Minuten hinweg, wenn auch mit sehr geringer Geschwindigkeit, wahrnehmbar war. Es handelte sich dabei um einen Effekt, der trotz vollkommenster Verdunkelung des Gefäßes auftrat, aber durchaus nicht immer reproduzierbar war. Eine Reihe von fünf Druckablesungen, die gelegentlich gemacht wurden, gibt z. B. folgendes Bild.

t (min)	p (mm)
0	326.2
30	325.8
50	325.1
95	323.6
140	322.6

Ferner bildeten sich in vier verschiedenen Fällen während:

60	min — 0.3	mm $COCl_2$
90	6.2	
50	3.2	
30	0.6	

Eine so lange Nachwirkung des Lichtes ist nun mit dem oben aus dem Reaktionsmechanismus abgeleiteten Gesetz mit Benutzung der angegebenen α und β Werte nicht vereinbar. Ihm zufolge müßte die Phosgenbildung nach 1 bis höchstens 2 min auf ein unmeßbar kleines Niveau gesunken sein. Die gelegentlich beobachtete Nachwirkung erfolgt aber in dem gemessenen Bereich mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0.037 mm/min. Das ist ein Wert, wie er in unserem Falle nach Gl. (3) nach durchschnittlich 15 sec erreicht wird.

Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung ist vielleicht in folgendem zu finden. Die Diffusion der Cl-Atome zur Wand, bezw. ihre Vernichtung, die in der Ableitung durch das Gesetz

$$-d[Cl]/dt = k'_5 [Cl]$$

dargestellt wurde, folgt bei kleinen Cl-Drucken nicht mehr diesem Gesetz, sondern ändert sich so, als ob k'_5 kleiner würde.

Der Verbrauch der Cl-Atome kommt dadurch zustande, daß ein gewisser Anteil derselben zur Wand diffundiert. Ein gewisser Bruchteil von diesen wird dort rekombinieren oder mit COCl reagieren, während der andere wieder in den Gasraum zurückkehrt. Es ist durchaus vernünftig, anzunehmen, daß dieser Bruchteil selbst

eine Funktion der Cl-Konzentration ist, und mit Abnahme von [Cl] sinkt. Je weniger Cl-Atome bezw. COCl-Radikale der Wand anhaften, desto weniger wahrscheinlich ist die Vernichtung eines an die Wand gelangenden Atomes.

Durch Einsetzen kleinerer k'_5 Werte in Gl. (3) gelangt man nun zu Reaktionsgeschwindigkeiten, die sehr viel langsamer abnehmen, und findet somit eine Erklärung für die beobachteten Nachwirkungen. Daß diese nicht reproduzierbar sind, sondern nur selten auftreten, hat seinen Grund darin, daß meist geringe Verunreinigungen in der Gasphase, oder solche, die der Wand anhaften, die Ketten frühzeitig abbrechen.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung der chlorsensibilisierten Kohlendioxydbildung aus CO und O_2 erzielt. Auch hier wurde mit dem Lichtunterbrecher das Abklingen der Reaktion beobachtet. Größe und Dauer der Nachwirkung, sowie die zuletzt erwähnten Effekte, waren ähnlich denen bei der Phosgenbildung. Folgende Versuche mögen das belegen. (Tab. 8—10). k'_p bezw. k_p bedeuten wieder die Reaktionskonstanten bei unterbrochener bezw. dauernder Belichtung. Sie sind nach dem für die CO_2Bildung empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgesetz

$$d\,[CO_2]/dt = k \cdot I_{abs}^{1/2}\,[CO]^{1/2}$$

berechnet. Da während der Reaktion Cl_2 nicht verbraucht wird, kann man I_{abs} konstant setzen, sodaß folgt

$$k_p = \frac{d\,[CO_2]/dt}{[CO]^{1/2}}$$

Die Drucke sind in mm, die Zeiten in min angegeben.

Tabelle 8

Dunkelzeit 1.44 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 8.6° C
Cl_2 = 93.6 mm, CO = 295.5 mm, O_2 = 330.2 mm

t	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	k'_p	k_p
1.00	283.3	12 20		0.709
0.90	257.9	14.57	0 906	
0.92	233.9	12.00		0.784
0.72	213.1	13.60	0.931	
0.92	193.1	11.13		0.800
0 90	171.5	12.56	0.959	
1.00	150.1	10.20		0.832
0.90	129.7	11.22	0.985	
1.00	110.9	08.70		0.823
0.90	093.3	09 89	1.023	
1.17	076.1	07.20		0.825
1.08	059.1	07.96	1.036	
1.50	042 5	05.27		0.808
1.44	027.5	04.99	0.951	
2.50	013.3	02.80		0.767
1.99	002.9	01.66	0.957	

Tabelle 9

Dunkelzeit 3.42 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 9.3° C
Cl_2 = 93.8 mm, CO = 295.4 mm, O_2 = 330.7 mm

t	$\overline{CO}$	$-\Delta p\ \Delta t$	k'_p	k_p
1.00	283.8	11.60		0.691
0.99	254.0	14.14	0.886	
1.00	228.4	11.30		0.747
0.63	208.8	13.68	0.945	
1.00	189.4	10.70		0.778
0.99	166.8	12.12	0.939	
1.00	145.2	09.50		0.787
0.99	124.6	11.20	1.002	
1.25	103.8	07.84		0.769
1.08	083.8	09.55	1.043	
1.33	064.8	06.45		0.800
1.26	047.2	07.06	1.028	
1.50	031.8	04.33		0.768
1.62	018.6	04.20	0.975	
2.34	007.2	01.97		0.732

Tabelle 10

Dunkelzeit 7.74 sec, Lichtzeit 0.9 sec, T = 8.9° C
Cl_2 = 93.8 mm, CO = 295.2 mm, O_2 = 330.2 mm

Δt	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	k'_p	k_p
1.00	283.2	11.90		0.706
0.63	261.6	15.58	0.979	
1.00	240.0	11.80		0.761
0.72	217.0	15.56	1.055	
1.00	194.6	11.20		0.802
0.77	172.8	13.86	1.053	
1.00	152.0	10.10		0.818
0.81	131.4	12.97	1.132	
0.81	111.2	12.10	1.148	
1.17	092.2	07.89		0.821
1.08	072.0	10.18	1.200	
1.42	052.4	06.00		0.828
1.13	036.2	06.84	1.137	
1.83	022.2	03.49		0.740
1.62	010.2	03.45	1.078	

Beim Vergleich der k'_p Werte muß man berücksichtigen, daß bei dem Versuch in Tab. 9 die Lichtintensität etwas geringer war als in den beiden übrigen.

Zusammenfassung.

1. Es wird im Vorhergehenden das Abklingen der Ketten der photochemischen Phosgenbildung nach Verdunkeln untersucht. Das angewandte Verfahren besteht aus einer intermittierenden Belichtung der reagierenden Gase. Die einzelnen Belichtungszeiten betrugen stets 0.9 sec, während die zwischen den Belichtungen liegenden Perioden von 1.26 bis 25.02 sec variiert wurden. Es wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Länge der Dunkelperiode bestimmt. Mit Hilfe des als bekannt vorausgesetzten Mechanismus gelingt es, das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit nach Einsetzen der Belichtung sowie das Absinken derselben nach Verdun-

keln mathematisch zu erfassen. Die Versuchsergebnisse lassen sich mit den so abgeleiteten Gesetzen in gute Uebereinstimmung bringen. Dabei ergeben sich folgende numerische Beziehungen zwischen den Teilreaktionskonstanten:

Gl. (8) $$\frac{k_4 \cdot k'_5}{k_5} = 3.19\ 10^{-5}$$

Gl. (9) $$k'_5 K_{COCl} = 8.10\ 10^{-4}$$

2. Es wird beobachtet, daß die Phosgenbildung nach Belichten sich zuweilen mit sehr geringer Geschwindigkeit über viele Minuten fortsetzt. Dazu wird eine mögliche Erklärung gegeben.

3. Für die Dauer des Abklingens der Ketten bei der chlorsensibilisierten CO_2-Bildung aus CO und O_2 werden ähnliche Zeiten gefunden. Auch hier ergeben sich lang anhaltende Nachwirkungen.

Die benutzte Methode der intermittierenden Belichtung hat gegenüber den eingangs erwähnten, von verschiedenen Autoren stammenden Verfahren folgenden Vorteil. Sie ermöglicht bei größter Einfachheit und Genauigkeit das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit nach Verdunkeln bis zu Werten zu messen, die bis herab zu $^1/_{1000}$ oder noch weniger, der anfänglichen Geschwindigkeit betragen. Dadurch war es wie im vorliegenden Falle bei der Phosgenbildung möglich, das aus dem Reaktionsmechanismus sich ergebende gesetzmäßige Abklingen der Ketten experimentell zu bestätigen und quantitative Angaben über die Größe der Teilreaktionskonstanten zu machen.

Die Methode ist aber nur bei solchen Reaktionen anwendbar, deren Geschwindigkeit proportional einer Potenz der absorbierten Lichtenergie wächst, welche unter 1 liegt. Bei Reaktionen, deren Geschwindigkeit einfach proportional der absorbierten Lichtenergie steigt, wird nämlich stets die durch die ansteigende Kurve eingeschlossene Fläche F_1 gleich der durch die abfallende Kurve eingeschlossene Fläche F_2 sein, gleiche Bereiche vorausgesetzt.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die gekoppelte HCl- und $COCl_2$-Bildung, die weiter unten beschrieben werden, konnte ich letzteres bestätigt finden. Bei der photochemischen Bildung von HCl, deren Geschwindigkeit proportional I_{abs} wächst, ist die Unterbrechung des Lichtes ohne Einfluß.

2. Teil

Die Berechnung der Teilreaktionskonstanten

Die in dem 1. Teil meiner Abhandlung gewonnenen Ergebnisse liefern nun einen wichtigen Beitrag zu dem bereits vorhandenen Material über die photochemische Phosgenbildung.

Die Untersuchungen über die thermische Phosgenbildung und den Zerfall von Bodenstein u. Plaut (13) führten zu der Erörterung zweier Reaktionsschemata, die als aktive Zwischenprodukte COCl bezw. Cl_3 enthielten. Ein endgültiger Entscheid für das eine oder das andere konnte dort nicht getroffen werden. Nachdem jedoch für die photochemische Phosgenbildung sich ziemlich sicher COCl als Zwischenprodukt erwiesen hatte, war es naheliegend, dasselbe auch für die thermische Phosgenbildung anzunehmen. So tritt die thermische Phosgenbildung in enge Beziehung zur photochemischen. Unter diesem Gesichtspunkte mußte eine einheitliche rechnerische Behandlung des gesamten Komplexes unter Verwendung des zahlreichen Versuchsmaterials bei den verschiedensten Temperaturen zum Erfolg führen, wenn die zu Grunde gelegten Reaktionsschemata tatsächlich die richtigen waren. D. h., es müssen die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen, und die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes: $CO + Cl = COCl$ nicht nur ihrem Absolutwerte nach, sondern auch ihre Temperaturabhängigkeiten eindeutig festgelegt werden. Gelingt dies, so ist damit die Richtigkeit der den einzelnen Arten der Phosgenbildung zu Grunde gelegten Reaktionsschemata bewiesen.

In dem vorliegenden 2. Teil meiner Abhandlung ist diese Berechnung durchgeführt.

Zunächst seien die in den Arbeiten unseres Institutes über die photochemische Phosgenbildung und die thermische Phosgenbildung und den Zerfall aufgestellten Reaktionsmechanismen kurz erörtert.

1. Die photochemische Phosgenbildung.

$$1)\quad Cl_2 + E = Cl + Cl$$
$$2)\quad Cl + CO + M = COCl + M$$
$$3)\quad COCl + M = Cl + CO + M$$
$$4)\quad COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$$
$$5)\quad COCl + Cl = CO + Cl_2$$
$$5')\quad Cl + \text{Wand} = \tfrac{1}{2}\, Cl_2 + \text{Wand}.$$

Bei Zimmertemperatur und bis herauf zu etwa 150° C und für Gesamtdrucke oberhalb etwa 50 mm Hg findet bei nicht zu geringen Lichtintensitäten der Kettenabbruch ausschließlich nach 5) statt. Dies führt zu dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$d\,[COCl_2]/dt = k\, I_{abs}^{1/2} [Cl_2]\, [CO]^{1/2}.$$

Bei Gesamtdrucken unterhalb etwa 50 mm Hg tritt wegen der geringeren absorbierten Lichtmenge und der größeren Diffusionsgeschwindigkeit der Cl-Atome neben den Kettenabbruch 5) der durch 5'). Dasselbe konnte bereits bei höheren Drucken in Gefäßen mit viel Oberfläche gefunden werden. Für Temperaturen oberhalb etwa 150° C gilt das gleiche wegen der Verschiebung des Gleichgewichtes: $CO + Cl = COCl$ zu ungunsten von COCl. Der Kettenabbruch durch 5) tritt dadurch gegenüber dem nach 5') immer mehr zurück. Hat der Kettenabbruch ausschließlich nach 5') statt, so gelangt man zu dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$d\,[COCl_2]/dt = k'\, I_{abs} [Cl_2]\, [CO].$$

Es sei noch erwähnt, daß auch bei Zimmertemperatur und hohen Drucken gegen Ende der Reaktion der Kettenabbruch nach 5) immer mehr durch den nach 5') abgelöst wird, was sich durch Fallen der Konstanten k bemerkbar macht. Dies ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß das Verschwinden der Kettenträger nach Reaktion 5) quadratisch mit [Cl], nach Reaktion 5') dagegen linear mit [Cl] geringer wird.

2. Thermische Phosgenbildung und Zerfall.

Bildung.

$$\left.\begin{array}{rl} & Cl_2 = Cl + Cl \\ Cl + CO = & COCl \end{array}\right\} \text{vorgelagerte Gleichgewichte}$$
$$4)\ COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$$

Zerfall.

$$\begin{array}{rl} & Cl_2 = Cl + Cl \quad \text{vorgelag. Gl.} \\ 4)\ Cl + COCl_2 = & COCl + Cl_2 \\ & COCl = CO + Cl \quad \text{nachgelag. Gl.} \end{array}$$

Sie liefern die Geschwindigkeitsgesetze von Bildung und Zerfall:

$$d[COCl_2]/dt = k_{th}[Cl_2]^{3/2}[CO]$$

$$-d[COCl_2]/dt = k'_{th}[COCl_2]\,[Cl_2]^{1/2}$$

und die Gleichgewichtsbedingung:

$$K_{COCl} = \frac{k'_{th}}{k_{th}} = \frac{[Cl_2]\,[CO]}{[COCl_2]}$$

Nachdem wir einen Ueberblick über den rein schematischen Teil der photochemischen und thermischen Phosgenbildung gewonnen haben, beginnen wir mit der Auswertung der experimentellen Daten. Dabei werden wir zunächst numerische Beziehungen zwischen den Konstanten der Teilreaktionen und des Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur herleiten, wie es aus den Abklingungsversuchen für $k_4 \cdot k'_5/k_5$ und $k'_5 \cdot K_{COCl}$ im ersten Teil meiner Abhandlung bereits geschehen ist.

I. Die photochemische Phosgenbildung.

a) bei Zimmertemperatur.

Aus dem Schema für die photochemische Phosgenbildung folgt für normale Bedingungen, d. h. für den Fall, daß der Kettenabbruch nur nach 5) statt hat:

Gl. (10) $$d\,[COCl_2]/dt = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}} \cdot I_{abs}^{1/2}\,[CO]^{1/2}[Cl_2],$$ wo $k_3/k_2 = K_{COCl}$ gesetzt ist.

Bei Bedingungen, bei denen die Kettenträger nur nach 5') verschwinden, gilt dagegen:

Gl. (11) $$d\,[COCl_2]/dt = \frac{k_4}{k'_5 \cdot K_{COCl}} I_{abs}[Cl_2] \cdot [CO].$$

Zunächst seien die aus dem vorhergehenden Teil der Abhandlung, aus den Abklingungsversuchen stammenden Werte für $k'_5 \cdot k_4/k_5$ und $k'_5 \cdot K_{COCl}$ hier noch einmal aufgeführt:

$$\log k'_5 \cdot k_4 / k_5 = -4.50$$
$$\text{Log } k'_5 \cdot K_{COCl} = -3.09$$

Ein Wert für $k'_5 \cdot k_4/k_5$ kann nun außerdem aus anderen Versuchsergebnissen gewonnen werden. Das sei im folgenden durchgeführt.

Wie bereits erwähnt, beobachtet man bei der photochemischen Phosgenbildung bei Zimmertemperatur gegen Ende der Reaktion ein Absinken der Konstanten k. Der Grund ist die Tatsache, daß neben den Kettenabbruch durch 5) Diffusion der Cl-Atome zur Wand und dortige Rekombination nach 5') stattfindet. Zwei Versuche von Süßenguth (14) mögen dies zeigen. (Tab. 11 und 12). P ist der Gesamtdruck in mm Hg, k hat die Dimension $mm^{-1} min^{-1}$.

Um aus dem Abfall der Konstanten in obigen Versuchen einen Wert für $k'_5 \cdot k_4/k_5$ zu gewinnen, müssen wir folgende Berechnung durchführen.

Im Bereich konstanter k-Werte ist die stationäre COCl-Konzentration gegeben durch die Beziehung: $2\,I_{asb} = 2\,k_5\,[COCl]\,[Cl]$.

[Cl] wird mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung:

Tabelle 11. Versuch 93.

Cl_2 = 300.2 mm, CO = 242 mm, T = 283,0° abs.

t	P	CO	d[$COCl_2$]/dt	k 10^4	
1	522.9	232.6	19.8	2.62	
2	505.3	213.9	17.6	2.69	
3	489.6	197.2	15.7	2.75	
4	475.9	182.5	13.7	2.72	
6	452.1	163.8	11.9	2.82	
8	432.8	142 2	09.7	2.88	
10	417.0	124.7	07.9	2.87	
12	403.3	109 9	06.9	3.03	Mittel
15	286.7	094.8	05.5	3.00	2.95
19	370.1	078.2	04.15	2.96	
24	354.7	062.2	03.08	2.97	
30	341.1	047.7	02.27	3.04	
37	330 3	035.5	01.54	2.87	
45	321.2	025.5	01 14	2.97	
55	313.6	017.2	00.76	2.82	
65	308.7	010.9	00.49	2.61	
86	304.2	006.2	00 30	2.36	
100	301.1	002.5	00.15	2.03	

Tabelle 12. Versuch 94.

Cl_2 = 300.1 mm, CO = 240.0, T = 283.0° abs.

t	P	CO	d$COCl_2$/dt	k 10^4	
1	520.2	230.0	19.9	2.60	
2	502.8	211.4	17.4	2.67	
3	487.6	195.1	15.2	2.67	
4	473 8	180.6	13.8	2.75	
6	450.2	161.9	11.8	2.80	
8	431.1	140.6	09.6	2.85	
10	415.4	123.2	07.9	2.87	
12	401.7	108.4	06.9	3.03	
15	385.7	093.6	05.3	2.87	Mittel
19	369.1	077 3	04.15	2.93	2.92
24	353.5	061.2	03.12	2.99	
30	340.4	046.8	02.20	2.91	
37	329.3	034.7	01.59	2.92	
45	320.2	024.6	01.14	2.95	
55	312.8	016.4	00.74	2.73	
65	308.0	010.3	00.48	2.53	
80	303.6	005.7	00.30	2.35	
100	301.1	002.2	00.18	2.47	

$$K_{COCl} = \frac{[CO]\,[Cl]}{[COCl]} \text{ eliminiert.}$$

Es folgt:

Gl. (12) $$2\,I_{abs} = \frac{2\,k_5\,K_{COCl}\,[COCl]^2}{[CO]}$$

Für den Bereich fallender k-Werte gilt dagegen

Gl. (13) $$2\,I'_{abs} = \frac{2\,k_5\,K_{COCl}}{[CO]'}\,[COCl]'^2 + \frac{k'_5\,K_{COCl}}{[CO]'}\,[COCl]',$$

wenn hier die absorbierte Lichtmenge mit I'_{abs} und die CO- und COCl-Konzentration mit [CO]' und [COCl]' bezeichnet seien. In diesem Falle verschwinden nämlich die durch das Licht erzeugten Kettenträger nach 5) und 5').

Die absorbierten Lichtmengen verhalten sich wie die Cl_2-Konzentrationen

Gl. (14) $$I_{abs}/I'_{abs} = [Cl_2]/[Cl_2]'.$$

(12) und (13) geben mit (14):

Gl. (15) $$\frac{2k_5\,K_{COCl}}{[CO]'}\,[COCl]'^2 + \frac{k'_5\,K_{COCl}}{[CO]'}[COCl]' = \frac{[Cl_2]'}{[Cl_2]}\,\frac{2k_5\,K_{COCl}}{[CO]}\,[COCl]^2$$

Die Phosgenbildungsgeschwindigkeit läßt sich nach Teilreaktion 4), wie folgt, darstellen:

$$d\,[COCl_2]/dt = k_4[COCl]\,[Cl_2]$$

$$[COCl] = \frac{d\,[COCl_2]/dt}{k_4\,[Cl_2]}$$

Dieser Ausdruck und der entsprechende für den Bereich fallender Konstanten:

$$[COCl]' = \frac{d\,[COCl_2]'/dt}{k_4\,[Cl_2]'}$$

werden in (15) eingesetzt.

$$\frac{2\,k_5\,K\,COCl}{[CO]'}\left[\frac{d\,[COCl_2]'/dt}{k_4\,[Cl_2]'}\right]^2+\frac{k'_5\,K\,COCl}{[CO]'}\,\frac{d\,[COCl_2]'/dt}{k_4\,[Cl_2]'}$$

$$=\frac{[Cl_2]'}{[Cl_2]}\,\frac{2\,k_5\,K\,COCl}{[CO]}\left[\frac{d\,[COCl_2]/dt}{k_4\,[Cl_2]}\right]^2$$

daraus folgt

$$\frac{k'_5 k_4}{k_5}=2\frac{(d[COCl_2]/dt)^2}{[Cl_2]^3\,[CO]}\cdot\frac{[Cl_2]'^2\,[CO]'}{d\,[COCl_2]'/dt}-2\,\frac{d[COCl_2]'/dt}{[Cl_2]'}.$$

Der Ausdruck

$$\frac{(d\,[COCl_2]/dt)^2}{[Cl_2]^3\,[CO]}$$

stellt das Quadrat der Reaktionskonstanten k dar.

$$\text{Gl. (16)}\quad\frac{k'_5\,k_4}{k_5}=\frac{2\,k^2\,[Cl_2]'^2\,[CO]'}{d\,[COCl_2]'/dt}-2\,\frac{d\,[COCl_2]'/dt}{[Cl_2]'}$$

Für diese Gleichung werden die Werte k, d $[COCl_2]'/dt$ $[Cl_2]'$ und $[CO]'$ den obigen Tabellen 11 und 12 entnommen. Da ihre Dimensionen in mm und min gerechnet sind, erhält $k'_5 \cdot k_4/k_5$ die Dimension min^{-1}.

Tabelle 13.
Versuch 93

$k\ 10^4$	$[Cl_2]'$	$[CO]'$	$d[COCl_2]/dt$	$k_5'k^4/k_5$
	68.6	10.9	0.49	$3.9\ 10^{-8}$
2.95	63.9	06.2	0.30	5.3
	60 2	02.5	0.15	5.5
		Versuch 94		
	70.4	10.3	0.48	4.5
2.92	65.8	05.7	0.30	4.9
	62.3	02.2	0.18	2.3

Im Mittel ergibt sich für

$$k'_5\, k_4/k_5 = 4.6\ 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

Die Umrechnung auf die Dimension sec^{-1} liefert $7.66\ 10^{-5}$

Gl. (17) $\log k'_5\, k_4/k_5 = -4.12$

Der aus dem ersten Teil meiner Abhandlung stammende Wert betrug — 4.50.

Eine weitere Beziehung zwischen den Konstanten der Teilreaktionen liefern die Messungen der Quantenausbeute, die in unserem Institut von H. J. Schumacher (2) und von Glißmann u. Schumamacher (15) vorgenommen worden sind.

Die Quantenausbeute wird dargestellt durch die Beziehung:

$$\gamma = \frac{d\ [COCl_2]/dt}{I_{abs}} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2} I_{abs}^{1/2}} [Cl_2]\ [CO]^{1/2}$$

Man sieht, daß sie ein Funktion der Cl_2- und CO—Drucke, sowie der absorbierten Lichtmenge ist.
Durch Umrechnung erhält man:

Gl. (18)
$$\frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}} = \frac{(d\ [COCl_2]/dt)^{1/2}\ \gamma^{1/2}}{[Cl_2]\ [CO]^{1/2}}$$

Schumacher fand bei einer Phosgenbildungsgeschwindigkeit von 110 mm/min bei $T = 288^0$ abs und $Cl_2 = CO = 1/2$ atm

$$\gamma = 2870 \text{ Mol/E.}$$

Die Umrechnung der Daten auf die hier benötigte Dimension Mol/Lit sec. liefert

$$d\ [COCl_2]/dt = 1.02\ 10^{-4} \text{ Mol/Lit. sec}$$

$$[Cl_2]\ [CO]^{1/2} = 3.09\ 10^{-3}\ (\text{Mol/Lit})^{3/2}.$$

Es folgt dann:

Gl. (19)
$$\text{Log} \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}} = 2.24.$$

Glißmann und Schumacher fanden bei einer Geschwindigkeit von 72 2 mm/min eine Quantenausbeute von 5240. Die Temperatur betrug $T = 283^0$ abs und $Cl_2 = CO = 1/2$ atm. Die Umrechnung liefert:

$$d[COCl_2]/dt = 6.83\ 10^{-5}\ \text{Mol/Lit} \cdot \text{sec}$$
$$[Cl_2]\,[CO]^{1/2} = 3.18\ 10^{-3}\ (\text{Mol/Lit})^{3/2}\ \text{und}$$

Gl. (20) $$\log \frac{k_4}{k_5^{\,1/2} K_{COCl}^{\,1/2}} = 2\ .28.$$

Ueber die **Temperaturabhängigkeit der Phosgenbildung** liegen Messungen von Süssengut (14) vor.

Folgende Tabelle zeigt eine Uebersicht über die Konstanten der Reaktion bei 283° abs und 313° abs.

Tabelle 14.

k_c in Mol/Lit min der Tabellen:

CO 10^3 Mol/Lit	T = 283		T = 313		
	47	48	54	55	
12.4	4 6	4 6	4.2	4.2	
11.3	4 8	4.7	4.3	4.3	
10.2	4 8	4.7	4.3	4.3	
09 15	4.9	4.9	4.4	4.3	
08.07	5.0	5.0	4.3	4.3	Mittelwerte
07.00	5.1	5.0	4.4	4.3	T = 283
05.92	5.3	5.3	4·3	4.4	k_c = 5.10
04.84	5.3	5.1	4.4	4.2	T = 313
04.04	5.2	5.2	4.2	4.1	k_c = 4.25
03.23	5.2	5 3	4.1	4.1	
02.69	5.3	5 2	4.0	4.1	
02.15	5.1	5.1	3.9	3.9	
01.61	5 2	5 2	3.7	3.8	
01.08	5.0	5.0	3.6	3.4	
00.54	4.6	4.5	2.6	2.7	

Da bei konstanter, eingestrahlter Lichtintensität gearbeitet wurde, und die Absorption des Chlors bei 283°abs und 313°abs praktisch dieselbe ist, erhält man:

Gl. (21) $$\log \frac{(k_4/k_5\ ^{1}/_{2}\ K_{COCl}^{\,1/3})_{T=283}}{(k_4/k_5\ ^{1}/_{2}\ K_{COCl}^{\,1/2})_{T=313}} = \log \frac{5.10}{4,25} = 0.08.$$

b) die photochemische Phosgenbildung bei 568°abs.

Messungen der Phosgenbildung bei dieser Temperatur sind von Bodenstein u. Stieger (16) vorgenommen worden. Sie verläuft hier nach dem Gesetz:

$$d\,[COCl_2]/dt = k \cdot I_{abs}[Cl_2]\,[CO].$$

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß bei gleicher aufgestrahlter Lichtintensität die Geschwindigkeit einmal bei 303°abs, das andere Mal bei 568°abs gemessen wurde. Da die Lichtabsorption des Chlors über ein so großes Temperaturintervall sich merklich ändert, mußte ihre Temperaturabhängigkeit gesondert bestimmt werden. Das geschah in einem 20 cm langen Supraxrohr mit Hilfe einer Thermosäule. Die Wellenlänge des hier benutzten Lichtes war dieselbe wie bei den eigentlichen Versuchen, nämlich = 4358 A.

Es ergaben sich für:

$T = 305°abs \qquad k_{p_1} = 1.30\ 10^{-3}\ min^{-1}\ mm^{-1}$

$T = 568°abs \qquad k_{p_2} = 8.7\ \ 10^{-7}\ min^{-1}\ mm^{-2},$

wobei k_{p_1} nach:

$$d\,[COCl_2]/dt = k_{p_1}[Cl_2]^{3/2}\,[CO]^{1/2}$$

und k_{p_2} nach:

$$d\,[COCl_2]/dt = k_{p_2}\,[Cl_2]^2\,[CO]$$

berechnet wurden. Durch Umrechnung auf die Dimension $sec^{-1}(Mol/Lit)^{-1}$ bezw. $sec^{-1}(Mol/Lit)^{-2}$ erhält man, wenn man die Konstanten nunmehr mit k_c bezeichnet

$$k_{c_1} = 4.12\ 10^{-1}$$

$$k_{c_2} = 18.2$$

Diese Konstanten lassen sich nach (11) und (10) zerlegen:

Gl. (22) $$k_{c_1} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}} \left[\frac{I_{abs}}{[Cl_2]}\right]^{1/2}$$

Gl. (23) $$k_{c2} = \frac{k_4}{k'_5 K_{COCl}} \frac{2 I_{abs}}{[Cl_2]}$$

Da bei den Versuchen die prozentuale Lichtabsorption relativ gering war, kann man zweckmäßiger setzen:

$$I_{abs} = \alpha_1 I_0 [Cl_2]$$

bezw. $= \alpha_2 I_0 [Cl_2]$, wobei I_0 die eingestrahlte Lichtmenge in E/Lit sec bedeutet und α_1 bezw. α_2 die prozentuale Absorption bei $[Cl_2] = 1$ darstellt. Das Verhältnis α_1/α_2 ist dann gleich dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten des Chlors bei 305° abs und 568° abs.

Aus Gl. (22) und (23) folgt dann:

Gl. (24) $$\left(\frac{k_4}{k'_5 K_{COCl}}\right)_{568^0} = \frac{k_{c_2}^2}{k_{c_1}^2} \left(\frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}}\right)_{305^0}^2 \frac{\alpha_1}{\alpha_2} .$$

Die Absorptionsmessungen ergaben:

T = 305°abs

Absorption = 35%; $I/I^0 = 10^{-\varepsilon_1 \text{ const.}} = 0.65$

ε_1 const. = 0.198

T = 601°abs

Absorption = 47%; $I/I^0 = 10^{-\varepsilon_2 \text{ const.}} = 0{,}53$

ε_2 const. = 0.268

Die Absorption ist also in diesem Temperaturintervall von 0.198 auf 0.268 gestiegen. In erster Annäherung steigt sie geradlinig mit der Temperatur. Für die Versuchstemperatur T = 568°abs erhalten wir demnach eine Absorption von 0.259 und für das Verhältnis der Absorptionen bei 305°abs und 568°abs = 0.730.

Zur vollständigen Auswertung von Gl. (24) müssen wir noch einen Wert für $(k_4/k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2})_{305^0}$ angeben.

Dazu brauchen wir die Messungen der Quantenausbeute und des Temperaturkoeffizienten der Phosgenbildung. Die Ermittlung des Ausdrucks auf der linken Seite in Gl. (24) geschieht dann zwar nicht mehr unabhängig von anderen Meßdaten, und etwaige Fehler derselben würden mit hereingebracht. Dazu ist aber zu sagen, daß gerade den Bestimmungen der Quantenausbeute und des Temperaturkoeffizienten eine relativ sehr hohe Genauigkeit zukommt. So liefern z. B. die beiden Quantenausbeutebestimmungen, die doch unter verschiedenen äußeren Bedingungen ausgeführt worden sind, zwei gut übereinstimmende Werte (Gl. (19) und (20)). Ich benutze hier den von Glißmann u. Schumacher stammenden Wert, da diesem etwas genauere Messungen zu Grunde lagen.

Für kleine Temperaturintervalle ist

$$\log\left(k_4/k_5^{1/2}\, K_{COCl}^{1/2}\right)_{305^0} = 2.28 - \frac{22}{30}\cdot 0.08 = 2.23.$$

Dieser Wert und die für k_{C_2}, k_{C_1} und α^1/α^2 werden in Gl. (24) eingesetzt und geben:

$$\text{Gl. (25)} \quad \log\left(\frac{k_4}{k'_5\, K_{COCl}}\right)_{568^0} = 6.05.$$

II. Thermische Phosgenbildung bezw. Zerfall bei 622° und 724° abs.

Wie eingangs bereits dargelegt wurde, sind für die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens die Reaktion 4) $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$ und für den Zerfall 4') $COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2$ maßgebend. Sie stellen die am langsamsten verlaufenden Teilreaktionen dar und sind daher geschwindigkeitsbestimmend. Die vorgelagerten Gleichgewichte $[Cl]\cdot[Cl]/Cl_2$ und $[Cl]\,[CO]/[COCl]$ werden durch sie praktisch nicht gestört.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens ist daher $d[COCl_2]/dt = k_4\,[COCl]\,[Cl_2]$
$[COCl]$ steht mit $[Cl]$ und $[CO]$ im Gleichgewicht nach

$$\frac{[Cl]\ [CO]}{[COCl]} = K_{COCl}$$

und [Cl] wiederum im Dissoziationsgleichgewicht:

$$\frac{[Cl]\ [Cl]}{[Cl_2]} = K_{Cl_2}$$

Durch Einsetzen erhält man

$$d\ [COCl_2]/dt = \frac{k_4\ K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}}\ [Cl_2]^{3/2}\ [CO].$$

Für die experimentell zu bestimmende Konstante k_{th}, die man nach $k_{th} = \frac{d\ [COCl_2]/dt}{[Cl_2]^{2/3}\ [CO]}$ ermittelt, folgt aus der obigen Beziehung

$$k_{th} = \frac{k_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}}$$

Bodenstein u. Plaut (13) fanden bei 622°abs einen Mittelwert für k_{th} von $4.98\ 10^{-7}$ min $^{-1}$ mm $^{-3/2}$. Die Umrechnung auf die Dimension sec $^{-1}$(Mol/Lit) $^{-3/2}$ liefert $6.33\ 10^{-2}$. Ich gewinne somit die weitere Beziehung:

Gl. (26) $$\log \left(\frac{k_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}} \right)_{622^0} = -1.20.$$

Um zu demselben Ausdruck für 724°abs zu gelangen, benutze ich zweckmäßiger die Messungen von Bodenstein u. Plaut über den Phosgen-Zerfall, der sich nach:

$$-\ d\ [COCl_2]/dt = k'_{th}\ [COCl_2]\ [Cl_2]^{1/2}$$

vollzieht. Bei dieser Temperatur streuen nämlich die k' th Werte bedeutend als die k_{th} Werte. Mit Hilfe der ebenfalls gemessenen Gleichgewichtskonstante K_p erhält man

dann $k_{th} = k_{th}' / K_p$.

Für 724°abs erhielten Bodenstein u. Plaut im Mittel

$$k'_{th} = 1.43 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mm}^{-1/2}$$

und

$$K_p = 182.8 \text{ mm}.$$

Hieraus erhalte ich:

$$k'_{th} = 7.83.10^{-6} \text{ min}^{-1} \text{ mm}^{-3/2}, \text{ bezw.}$$

$$k_{th} = 1.252 \text{ sec}^{-1}(\text{Mol|Lit})^{-3/2}$$

Gl. (27)

$$\log \left(\frac{k_4 \cdot K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}} \right)_{724^0} = 0.10.$$

Wir haben gesehen, wie das über die photochemische und thermische Phosgenbildung zur Verfügung stehende Versuchsmaterial eine Anzahl numerischer Beziehungen zwischen den Konstanten der Teilreaktionen und des Gleichgewichtes bei den verschiedensten Temperaturen liefert.

Die Berechnung der Absolutwerte der Konstanten erfordert aber noch die Kenntnis der Temperaturabhängigkeiten derselben.

Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Teilreaktionskonstanten und der Temperatur liefert mir die modifizierte Arrhenius'sche Gleichung, in der Stoßzahl und Aktivierungswärme enthalten sind. Sie lautet:

Gl. (28)

$$\log k = \frac{-q}{4.57\,T} + \log z + \tfrac{1}{2} \log T.$$

$z \cdot T^{1/2}$ stellt die Stoßzahl, und q die Aktivierungswärme dar.

Für die Gleichgewichtskonstante K_{COCl} hat Herr Dr. Wohl freundlicherweise eine Beziehung hergeleitet, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei. Er gelangt mit Hilfe bandenspektroskopischer Daten unter Benutzung der Trägheitsmomente und statistischen Gewichte zu dem Ausdruck:

Gl. (29) $\log K_{COCl} = \frac{-Uo}{4.57\ T} + c,$

wo c bei den Temperaturen

T =	280	400	500	600	
c =	4.10	4.21	4.25	4.26	ist.

Es sei hinzugefügt, daß die Nernst'sche Näherungsformel mit den Chemischen Konstanten

$$j_{CO} = 3.0$$
$$j_{Cl} = 1.5$$
$$j_{COCl} = 3.5$$

gute Uebereinstimmung mit dem obigen Ausdruck zeigt, die aber mehr zufälliger Natur ist. Sie liefert:

$$\log K_{COCl} = \frac{-U_o}{4.57\ T} + c'$$

wobei

T =	280	400	500	600	
c' =	3.9	4.05	4.1	4.2	ist.

Für das Gleichgewicht der thermischen Chlor-Dissoziation benutze ich die bewährte empirische Beziehung (17)

Gl. (30)

$$\log K_{Cl_2} = \frac{-12600}{T} + 0.535 \log T + 4.090 - \log RT.$$

Schließlich benötige ich noch eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Konstanten k'_5. Sie stellt die bei [Cl] = 1 pro Sekunde durch Diffusion zur Wand und dortige Rekombination verschwindende Menge [Cl] dar. Unter der Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit selbst von maßgeblichem Einfluß ist, steigt k'_5 angenähert mit $T^{3/2}$ und fällt mit P, dem Gesamtdruck. Die Gesamtdrucke bei den Versuchen bei 238°abs und 568°abs waren 520 bezw. 300 mm. (520 mm ist das Mittel der Gesamtdrucke bei meinen Versuchen und denen von Süßenguth.) Mithin erhalte ich:

$$\frac{(k'^5)283^0}{(k'^5)568^0} = \left(\frac{283}{568}\right)^{3/2} \frac{300}{520}$$

Gl. (31) $$\log \frac{(k^{5'})283^0}{(k^{5'})568^0} = -0.69.$$

Durch die Einführung dieser Temperaturfunktionen treten nun eine Anzahl neuer Größen in die Rechnung ein, die ich zunächst als Unbekannte hinstellen will. Es sind dies: U_0, z_4, z_5, q_4 und q_5. Sie liefern gemäß Gl. (28) und (29) die Teilreaktionskonstanten k_4 und k_5 und die Gleichgewichtskonstante K_{COCl}. Diese letzteren fallen daher als Unbekannte fort und es treten an ihre Stelle: U_0, z_4, z_5, q_4 und q_5. Die Konstante $(k'_5)_{283^0}$ bleibt als Unbekannte stehen, während $(k'_5)_{568^0}$ nach Gl. (31) festliegt. Die Gleichgewichtskonstante K_{Cl_2} ist für alle Temperaturen nach Gl. (30) bestimmt.

Die Zahl der verfügbaren Beziehungen zwischen den Konstanten bei den einzelnen Temperaturen, die oben hergeleitet wurden, beträgt sieben. Es stehen also letzten Endes den 6 Unbekannten 7 Gleichungen gegenüber. Daraus sieht man, daß es im folgenden garnicht zu einer „Wahl" passender Stoßzahlen, Aktivierungswärmen und Wärmetönungen kommt, sondern daß diese Größen eindeutig festliegen. Die Rechnung ergab folgende Werte:

$$U_0 = 9900$$
$$q_4 = 5040$$
$$q_5 = 2300$$
$$\log z_4 = 8.2$$
$$\log z_5 = 10.6$$
$$\log (k'_5)_{283^0} = 0.35$$

Die Diskussion folgt weiter unten. Durch Einsetzen der Werte in Gl. (28) und (29) erhalte ich:

Gl. (32) $$\log k_4 = \frac{-5040}{4.57\ T} + 8.2 + \tfrac{1}{2} \log T$$

Gl. (33) $$\log k_5 = \frac{-2300}{4.57\ T} + 10.6 + \tfrac{1}{2} \log T$$

Gl. (34) $$\log K_{COCl} = \frac{-9900}{4.57\ T} + c.$$

In der nachstehenden Tabelle (15) sind nun die Absolutwerte sämtlicher Konstanten bei den verschiedenen Temperaturen zusammengestellt, wie sie obige Gleichungen liefern.

Tabelle 15.

T =	photochem.			therm.	
	283°	313°	568°	622°	724° abs
lg k_4	5.53	5.93	7.63	7.83	8.10
lg k_5	10 05	10 24			
lg k'_5	0.35		1.04		
lg K_{COCl}	−3.56	−2.80	+0.43	0.78	1.27
lg K_{Cl_2}				−16.40	−13.56

Die aus diesen Konstanten berechneten Ausdrücke log $k_4 \cdot k'_5/k_5$ usw. sind in der folgenden Uebersicht (Tab. 16) den gefundenen Werten gegenübergestellt. Dazu sei noch bemerkt, daß bei der Berechnung der U_0, z_4, z_5, q_4 und q_5-Werte auf eine möglichst gute Uebereinstimmung von „berechnet" und „gefunden" bei den Beziehungen III IV VI und VII Wert gelegt wurde. Denn diese experimentellen Werte besitzen eine etwas größere Sicherheit als die übrigen.

Die auf diese Weise als Unbekannte ermittelten Aktivierungswärmen, Stoßzahlen, sowie die Wärmetönung der Reaktion: CO + Cl = COCl und die Konstante der Teilreaktion 5') haben all durchaus vernünftige Werte.

Eine Abschätzung der Bildungswärme des COCl haben bereits Bodenstein, Lenher und Wagner (4) vorgenommen. Sie setzten U_0 = 10 000 cal in guter Uebereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert von U_0 = 9 900.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes verläuft Reaktion 4) mit einer Wärmetönung von 16 300 cal. Eine exotherme Reaktion, an der ein Radikal beteiligt ist, besitzt nun erfahrungsgemäß eine kleine Aktivierungswärme. Der gefundene Wert q_4 = 5040 stimmt dazu recht gut. Für die Stoßzahl bei Zimmertemperatur ergibt sich $10^{9 \cdot 4}$. Man muß also hier mit einem sterischen Faktor rechnen, der etwa 10—50 beträgt.

Für die Reaktion: COCl + Cl = CO + Cl_2, die eine Wärmetönung von 47 000 cal hat, mußte man eine

sehr niedrige Aktivierungswärme erwarten, da sie eine stark exothermer Umsatz zwischen einem Radikal und einem Atom ist. Die gefundene Aktivierungswärme $q_5 = 2300$ ist also hier sehr verständlich.

Was die Konstante k'_5 betrifft, so liegt sie in der Größenordnung derer, wie sie bereits bei früheren kinetischen Berechnungen mit Erfolg benutzt wurden.

Tabelle 16.

Nr.	Quelle	Beziehung	ber.	gef.
I	Mittel aus den Abkl.-Vers. und dem Abfall der Konst. n. Süssenguth	$\lg \left(\frac{k_4 k'_5}{k_5}\right)_{283^0}$	-4.15	-4.31
I	Abkl.-Versuche	$\lg \left(k'_5 K_{COCl}\right)_{283^0}$	-3.21	-3.09
III	Quant.-Ausbeute n. Glissmann u. Schumacher	$\lg \left(\frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}}\right)_{283^0}$	2.28	2.28
IV	Temp. Koeff. nach Süssenguth	$\lg \frac{\left(\frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}}\right)_{283^0}}{\left(\frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{COCl}^{1/2}}\right)_{313^0}}$	0.07	0.58
V	phot. Phosg. Bldg. n. Stieger b. 568°	$\lg \left(\frac{k_4}{k'_5 K_{COCl}}\right)_{568^0}$	6.16	6.05
VI	therm. Phosg. Bdlg. b 622° n. Bodenstein und Plaut	$\lg \left(\frac{k_4 K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}}\right)_{622^0}$	-1.15	-1.20
VII	therm. Phosg. Zerf. u. Gleichgew. bei 724 n. Bodenstein u. Plaut	$\lg \left(\frac{k_4 K_{Cl_2}^{1/2}}{K_{COCl}}\right)_{724^0}$	0.05	0.10

Es ist also gelungen, die Berechnung des gesamten Komplexes der photochemischen und thermischen Phosgenbildung einheitlich durchzuführen. Die dabei eindeutig ermittelten Aktivierungswärmen, Stoßzahlen, Wärmetönung und „Diffusionskonstante" haben alle sehr plausible Werte. Damit ist der unbedingte Beweis erbracht, daß die den verschiedenen Arten der Phosgenbildung zu Grunde gelegten Reaktionsschemata richtig sind.

Es bleibt nun noch einiges über die chlorsensibilisierte CO_2-Bildung zu sagen. Deren Schema läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit angeben. Die Tatsache jedoch, daß die Phosgenbildung bei Zimmertemperatur durch Zusatz von O_2 stark gehemmt wird und CO_2-Bildung eintritt, läßt sich zwanglos durch eine Störung des Gleichgewichts: $[Cl] \cdot [CO]/[COCl]$ erklären, indem COCl durch eine Reaktion mit O_2 äußerst schnell verbraucht wird. Die dadurch hervorgerufene Herabsetzung des Kettenabbruchs nach: $COCl + Cl = CO + Cl_2$ bedingt eine Erhöhung der stationären Cl-Konzentration, sodaß nunmehr Rekombination der Cl-Atome im Gasraum stattfindet, wie Schumacher u. Stieger (7) zeigen konnten. Die Reaktion $COCl + O_2$ liefert dann über irgend welche weiteren Zwischenprodukte CO_2.

In Folgendem möchte ich zeigen, daß eine Störung des COCl-Gleichgewichts durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Die Reaktion 2) (s. Schema) erfolgt im Dreierstoß. Bei den hier verwandten Drucken beträgt der Dreierstoßfaktor etwa $^1/_{100}$. Dann kann $\log k_2$ maximal 8.5 sein. Da $\log K_{COCl} = \log k_3 - \log k_2$ ist, ergibt sich für $\log k_3$ ein Wert von $8.5 - 3.6 = 4.9$. Die Zerfallsgeschwindigkeit des COCl beträgt dann:

Gl. (35) $$-d\,[COCl]/dt = 10^{4.9}\,[COCl].$$

Die Abnahme des COCl durch Reaktion 4) beträgt dagegen:

$$-d\,[COCl]/dt = 10^{5.5}\,[COCl]\,[Cl_2].$$

Für Cl_2-Drucke von etwa 300 mm ist $[Cl_2] = 10^{-1.8}$ und somit

Gl. (36) $$-d\,[COCl]/dt = 10^{3.7}\,[COCl].$$

Die Störung des Gleichgewichts durch Sauerstoff möge

nach $-d\,[COCl]/dt = k_6\,[COCl]\,[O_2]$ erfolgen. Rechnet man mit einem ungünstigen Wert $k_6 = 10^8$ (in Analogie zu Reaktion 4) soll hier auch ein niedriger Wert für Stoßzahl · sterischer Faktor angenommen werden) und setzt die Konzentration des $[O_2] = 10^{-3}$ (hier erfolgt schon in der Hauptsache CO_2-Bildung), so ergibt sich:

Gl. (37) $\quad -d\,[COCl]/dt = 10^6\,[COCl].$

Durch Vergleich der Konstanten in Gleichung (35, 36, 37) erkennt man ohne weiteres daß das COCl-Gleichgewicht durch Reaktion 4) (Gl. (36)) nicht gestört wird, während bei Gegenwart relativ geringer Mengen Sauerstoff bereits eine erhebliche Störung eintritt.

Ein wichtiges Charakteristikum der chlorsensibilisierten CO_2-Bildung ist ferner die Tatsache, daß mit Erhöhung der Temperatur die CO_2-Bildung und die Hemmung der Phosgenbildung im selben Maße verschwinden. Eine mögliche Erklärung ist vielleicht so zu geben: Die CO_2-Bildung beginnt durch einen Stoß von COCl mit O_2, wodurch irgendein aktives Zwischenprodukt entsteht. [CO_3Cl?) Je höher wir mit der Temperatur gehen, desto mehr macht sich die Rückreaktion bemerkbar:

$$\text{aktives Zwischenprodukt} = COCl + O_2.$$

So kommt es, daß die Konzentration des aktiven Zwischenprodukts im stationären Zustand immer mehr sinkt und die CO_2-Bildung abnimmt. Im selben Maße sinkt aber auch der wirkliche Verbrauch von COCl durch Reaktion mit O_2. Damit verschwindet die Störung des COCl-Gleichgewichtes bezw. die Hemmung der Phosgenbildung.

3. Teil

Wiederholung der Versuche Rollefson's

Gegen das Schema der photochemischen Phosgenbildung, das von Bodenstein und Mitarbeitern aufgestellt worden ist, und für dessen Richtigkeit die Versuche und Berechnungen in den beiden ersten Teilen meiner Abhandlung eine sichere Stütze bilden, hat Rollefson des öfteren Einwände erhoben (18). Sie richteten sich in erster Linie gegen die Annahme eines COCl-Gleichgewichtes. Rollefson nimmt an, daß die Bildung von COCl aus CO und Cl im Dreierstoß erfolgt, und zwar nur dann, wenn der dritte Stoßpartner Cl_2 ist. Das so stabilisierte COCl bildet dann in der Hauptsache durch Stoß mit Cl_2 Phosgen. Auf die Haltlosigkeit dieser Annahme wies bereits H. J. Schumacher hin (19).

Kürzlich erschien eine Abhandlung von Rollefson (20), in der er auf Grund von Versuchen über die gleichzeitige HCl und $COCl_2$-Bildung die Annahme von COCl als Zwischenprodukt der $COCl_2$-Bildung verwarf, und an dessen Stelle Cl_3 setzte.

Ueber diese Versuche, ihre Wiederholung und deren Ergebnis soll in diesem Teil der Abhandlung berichtet werden.

Belichtet man ein Gemisch von CO, Cl_2 und H_2, so beobachtet man gleichzeitige Phosgen- und Chlorwasserstoff-Bildung.

Ueber die Kinetik dieser gekoppelten Reaktion lassen sich auf Grund der Kenntnisse über die HCl- und die $COCl_2$-Bildung bestimmte Aussagen machen. Nach unserem heutigen Wissen über die photochemische HCl-Reaktion darf man den Nernst'schen Kettenmechanismus als sicher ansehen:

$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl \text{ usw.}$$

Ueber den Kettenabbruch herrscht heute noch keine volle Klarheit. Er wird je nach den Versuchsbedingungen verschieden sein. Es wird weiter unten gezeigt, daß er für unsere Betrachtungen zunächst belanglos ist.

Für die vereinigte HCl- und $COCl_2$-Bildung läßt sich das folgende Schema aufstellen:

1) $Cl^2 + E = Cl + Cl$
2) $Cl + CO = COCl$ \
3) $COCl = CO + Cl$ } Gleichgewicht
4) $COCl + Cl^2 = COCl^2 + Cl$
6) $Cl + H^2 = HCl + H$
7) $H + Cl^2 = HCl + Cl$

Unabhängig von der Art des Kettenabbruchs erhält man hieraus für das Verhältnis der HCl- zur $COCl_2$-Bildungsgeschwindigkeit:

Gl. (38) $$\frac{d\,[HCl]/dt}{d[COCl_2]/dt} = K\,\frac{[H_2]}{[CO]\,[Cl_2]}$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist aber von gewissen Voraussetzungen abhängig. Zunächst dürfen keine störenden Nebenreaktionen verlaufen, wie vielleicht:

$$\begin{aligned} COCl + H_2 \\ H + COCl \\ CO + H\,, \end{aligned}$$

zum mindesten müssen sie nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Weiterhin müssen die beiden Reaktionsprodukte $COCl_2$ und HCl an der Reaktion unbeteiligt sein.

Die Art des Kettenabbruchs ist deshalb für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bedeutungslos, weil beide Reaktionen eng miteinander gekoppelt sind. Sie haben als gemeinsames aktives Zwischenprodukt Cl-Atome. Wegen der hohen Kettenlänge beider Reaktionen stehen diese stets in ihrer Gleichgewichtskonzentration mit den beiden übrigen Zwischenprodukten H und COCl, gleichgültig, ob und von welchen dieser drei Kettenträger zeitlich soviel verschwinden, wie durch das Licht neu erzeugt werden.

Rollefson faßt das Ergebnis seiner Versuche dahin zusammen, daß nicht Beziehung (38) Gültigkeit besitzt, sondern daß das Verhältnis der HCl- zur $COCl_2$-Bildung

nur vom Verhältnis des H_2-Druckes zum CO-Druck abhängig ist, daß also gilt:

Gl. (39) $$\frac{d\,[HCl]/dt}{d\,[COCl_2]/dt} = K' \frac{[H_2]}{[CO]}$$

Auf Grund dieser Feststellung erklärt er das bestehende Schema der Phosgenbildung für ungültig und diskutiert ein anderes, das zu Beziehung (39) führt. Er nimmt sowohl für die HCl- als auch für die $COCl_2$-Bildung das vorgelagerte Gleichgewicht:

$$Cl + Cl_2 = Cl_3$$

an. Durch Stoß des Cl_3 mit H_2 bzw. CO entsteht dann HCl bezw. $COCl_2$. Gleichzeitig werden die Kettenträger H bezw. Cl regeneriert.

Die Versuche.

Da bei der Bildung von Chlorwasserstoff nach $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ keine Druckänderung eintritt, ist eine Verminderung des Druckes bei der Belichtung des CO-H_2-Cl_2-Gemisches allein der Phosgenbildung zuzuschreiben. Diese kann daher ohne Rücksicht auf die HCl-Bildung verfolgt werden. Die Messung der HCl-Bildung erfordert dagegen das Ausfrieren des Gasgemisches mittels flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft. Dabei kondensieren sich Cl_2, CO Cl_2 und HCl und haben bei der betreffenden Temperatur keine nennenswerten Dampfdrucke. CO und H_2 zeigen einen entsprechend niedrigeren Druck. Dieser wird mittels eines experimentell bestimmten Faktors auf die Temperatur, bei der die Reaktion vonstatten geht, umgerechnet. So liefert die Abnahme der Summe der CO- und H_2-Drucke die Summe des gebildeten Phosgens und Chlorwasserstoffs, und damit auch die des Chlorwasserstoffs allein. Wie die Berechnung im einzeln erfolgt, wird nachher bei der Ausführung meiner Versuche an einem Beispiel erläutert.

Es seien zunächst die Ergebnisse Rollefson's vorweg genommen. Sie sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Es wurde nur immer der Anfang der Reaktion gemessen. Jeder Zeile entspricht daher ein neuer Versuch. Unter $\overline{H_2}$, $\overline{Cl_2}$, $\overline{CO}$ sind die mittleren Drucke in den betreffenden Intervallen angeführt und zwar in cm konz. H_2SO_4. Die vierte Rubrik enthält die Cl_2-Drucke in mm Hg. Unter

$\Delta CO / \Delta H_2$ ist das Verhältnis dnr Abnahme des CO- zu dem des H_2-Druckes angegeben. Die Ausdrücke

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta CO} \quad \frac{[CO]}{[H_2]} \quad \text{bzw} \quad \frac{\Delta H_2}{\Delta CO} \quad \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[H_2]}$$

sind wenn sie mit zwei multipliziert werden, den Konstanten K' bzw. K in Gl. (38) bzw. (39) gleichzusetzen. Diese Ausdrücke werden in der Folge mit k' bzw. k bezeichnet.

Tabelle 18.

$\overline{H_2}$	$\overline{Cl_2}$ cm H_2SO_4	$\overline{CO}$	$\overline{Cl_2}$ mm Hg	$\Delta CO/\Delta H_2$	k'	k mm Hg
26.9	21.1	22.7	28.7	0.16	5.25	151
10.8	63 0	10.7	85.5	0.20	4.95	425
08.9	66.0	09.5	89.6	0.26	4 10	367
21.9	28.9	23.8	39.2	0 24	4.54	178
19.8	26.2	23.0	35.6	0.24	4.84	172
07.8	59.2	09.9	80.4	0.35	3.62	288
06.4	62.4	08.5	84.6	0.44	3.02	256
10.2	23.4	17.9	31.8	0.34	5.17	164
08.9	52.6	17.4	71.5	0.55	3.55	254
07.6	19.7	16.8	27.6	0.43	5.15	138
13 5	39.0	33.4	53.0	0·61	4.05	215
07.7	64.1	20.0	87.0	0.70	3.72	324
05 8	17.2	16.1	23.4	0.45	6.17	141
05.3	46.5	14 9	63.1	0.93	3.02	197
10.8	34.3	31.3	46.6	0.81	3.58	167
06.0	60.8	18.6	82 5	0.96	3.24	266
10 3	35.2	35.8	47.8	0.85	4.09	190
04.8	58.2	17 3	79.6	1.14	3.17	256
03.4	43.3	12.7	58.8	1.32	2.83	166
08.5	31.7	34 1	43.0	1.04	3.86	160
05.8	26.0	24.9	35.3	1.26	3.41	124
06.9	28.2	32.2	38.3	1.17	3.99	153
08.7	28.0	50 1	38.0	1.21	4.76	181
08.5	52.4	52.8	71.2	1.46	4.26	303
07.8	50.5	51.5	68.5	2.26	2.28	157
07.2	24.4	48.0	33.1	1.54	4 32	143
06.0	22 7	46 1	30.8	1.40	5 50	170
06.5	50.9	51.3	69.1	2.05	3 85	266
05.9	49.2	50.1	66.9	1.83	4.55	305

Nach Rollefson zeigen nun die k'-Werte genügende Konstanz und die k-Werte demgegenüber solche Inkonstanz, daß mit Sicherheit auf die Gültigkeit der Beziehung (39) geschlossen wurde. Die graphische Darstellung, derer sich Rollefson bediente, um dies zu zeigen, weicht etwas von der hier gewählten ab. Da sich aber beide Ausdrücke um den Faktor $[Cl_2]$ unterscheiden, liegt es nahe, beide als Funktion von $[Cl_2]$ aufzutragen. Das ergibt folgendes Bild (Fig. 4)

Beide Werte streuen enorm. Die durch die obere Punkteschar gehende Schwerpunktsgerade liegt nun aber nicht, wie es nach Rollefson sein müßte, zur x-Achse parallel, sondern hat eine Neigung, die derjenigen der durch die untere Punkteschar gezogenen Gerade nahekommt.

Mit diesem Hinweis auf die Dürftigkeit der experimentellen Belege werden die Einwände, die Rollefson gegen das Schema der photochemischen Phosgenbildung machte, unhaltbar. Da aber die Versuchsergebnisse zum Teil wegen der starken Streuung der Konstanten weder eindeutig für noch gegen das Schema der Phosgenbildung sprachen, erschien es wünschenswert, die Versuche zu wiederholen. Die äußerst schlechte Reproduzierbarkeit konnte ihre Ursache nur in einer mangelhaften Apparatur oder in der Unsauberkeit der verwendeten Gase haben. Mit der im hiesigen Institut üblichen Versuchstechnik durfte man ein besseres Ergebnis erwarten. Zudem mußte es gelingen, durch Messungen in einem sehr viel größeren Druckbereich mehr Klarheit zu schaffen.

Die Wiederholung der Versuche.

Die Apparatur war dieselbe wie die in den Versuchen über die Phosgenbildung im ersten Teil. Das CO wurde genau wie dort entwickelt, dann aber bei der Temperatur der flüssigen Luft über Absorptionskohle geleitet und in einem Kolben aufbewahrt. Die Kohle wurde zuvor bei 250° C zwei Tage lang im Vakuum scharf abgepumpt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet, dann in zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 gereinigt, und in einem Schwefelsäuregasometer aufbewahrt. Zur Druckmessung diente ein Quarzspiralmanometer als Nullinstrument. Zur

Figur 4

Kompensation wurde außer einem Quecksilbermanometer für hohe Drucke, ein Bromnaphtalinmanometer für niedere Drucke verwendet. Das Ausfrieren der Gase geschah mit flüssiger Luft. Die Temperatur derselben wurde nach jedesmaligem Gebrauch mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer bestimmt. Der „Ausfrierfaktor" wurde experimentell ermittelt und betrug 0.993. Er berücksichtigt das schädliche Volumen des Reaktionsraumes (kapillare Zuleitung), das beim Ausfrieren auf Zimmertemperatur bleibt. Die gefundenen Drucke wurden mit 0.993 multipliziert und mit Hilfe der idealen Gasgleichung auf die Temperatur des Thermostaten umgerechnet. Die Abweichung vom idealen Gasverhalten konnte unberücksichtigt bleiben.

Die Durchrechnung der Versuche sei an einem Beispiel erläutert:

Nr. 3 $T = 14.1\,^{0}C$

Anfangsdrucke $Cl^2 = 295.7$ mm Hg

$CO = 135.9$

$H_2 = 75.9$

$(CO + H_2 = 211.8)$ Gesamtdruck $= 507.5$

Belichtungszeit = 1 min

Enddruck $= 492.6$ $\quad CO = 15.0$

Druck in flüssiger Luft: 515.0 mm Bromnaphtalin, Umrechnungsfaktor auf Hg = 0,1093 (experimentell) Temp. der fl. Luft = 86.9^{0}abs

$$\text{Druck } (CO + H_2) = \frac{515.0 \quad 0.1093 \quad 0.993 \quad 287.1}{86.9} = 184.9$$

$\Delta (H_2 + CO) = 26.9$; $\Delta H_2 = 11.9$

Mittlere Drucke: $\overline{Cl_2} = 282.2$

$\overline{CO} = 128.4$

$\overline{H_2} = 70.0.$

In der folgenden Tabelle sind sämtliche Versuche zusammengestellt. Die Cl_2-Drucke wurden von 11 bis 340 mm geändert; die Verhältnisse CO/Cl_2, CO/H_2, H_2/Cl_2 wurden um das 29-, 15-, bezw. 17-fache variiert.

Tabelle 19.

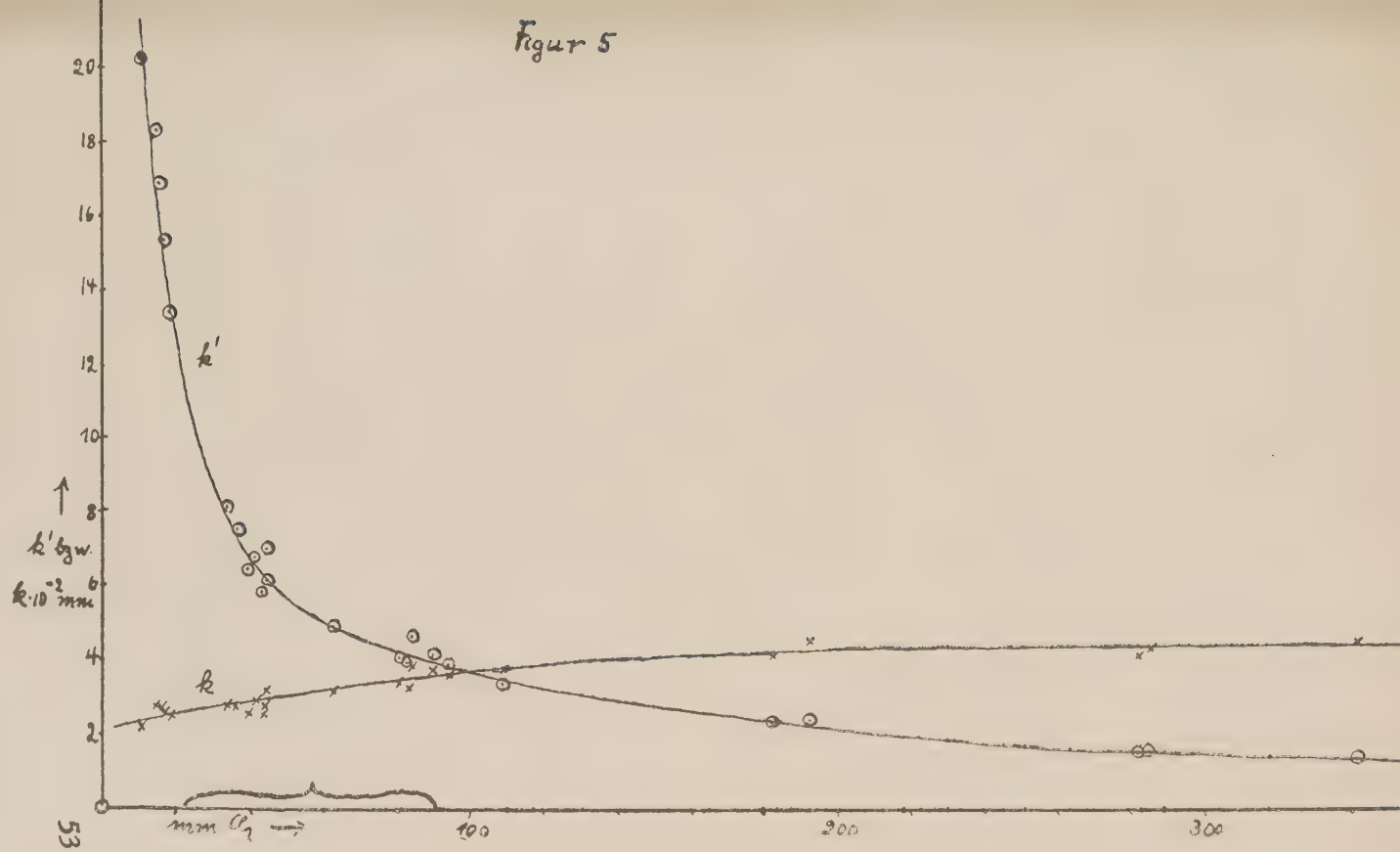
Nr.	Anfangsdrucke			mittl. Drucke			Bel. Zeit min.	ΔCO	ΔH_2	mm k	k'
	CO	Cl_2	H_2	$\overline{CO}$	$\overline{Cl_2}$	$\overline{H_2}$					
1	46.5	352.0	40.9	41.2	340.7	35.0	1	10.6	11.8	446	1.31
2	137.3	296.8	75.7	130.9	285 2	70.5	1	12.8	10.4	430	1.51
3	135.9	295.7	75.9	128.4	282.2	70.0	1	15.0	11.8	410	1.45
4	194 5	194.7	99.4	188.4	181.9	92.7	1.25	12.2	13.4	406	2.23
5	106.4	119.2	62.4	102.9	109.2	56.0	2	7.0	12.8	367	3.36
6	18.5	101.2	13.4	16.2	94.2	8.7	5	4.6	9.4	359	3.81
7	97.5	98.2	48.9	94 5	89,5	43.2	2.5	6.0	11.4	372	4.16
8	306.8	95.6	26.9	298 4	84 1	23.8	4.5	16.8	6.2	389	4.63
9	96.9	98.5	135.9	94.3	82.8	122 3	2.5	5.2	26.2	320	3.87
10	98.1	96.6	135.7	95.5	80 5	27.9	2.5	5.2	26.8	324	4.03
11	63.8	71.9	34.4	60.9	62.5	10.9	5	5.8	13.0	306	4 90
12	145.1	50,6	13.0	141.2	44.5	48,5	7	7.8	4 2	311	6.98
13	215.3	48.3	51.0	213 9	44.1	46.7	2.5	3.6	5.0	270	6.12
14	115.0	54.3	54.3	111.8	43.5	59.3	8	6 2	15.2	255	5.85
15	51.4	53.4	69.7	50.1	41.7	59.3	7	2.6	20.8	282	6.76
16	9 60	44 34	8,29	8 51	39.45	4.55	16	2 18	7.48	253	6.43
17	51.2	53.3	69.5	49.4	36 5	54 5	7	3.6	30.0	276	7.55
18	37.7	41.3	21.5	36.1	34.0	15 8	10	3.2	11 4	276	8.14
19	33.18	27.87	19.60	31.56	18 26	11.62	41	3.24	15.96	244	13.4
20	3.85	17.78	3.71	3.64	15.78	1 88	60	0.42	3 66	266	16.9
21	22.18	22.62	12.37	21.20	16.49	7.24	38	1.96	10.62	252	15.31
22	45 57	20.30	11.53	44 40	14,99	7.76	30	2.34	8.14	276	18.30
23	16.09	16 31	10.65	15.46	10.88	5 84	97	1.26	9 62	220	20.23
23a	41.5	199 8	23.4	38.1	192.3	19.3	1.75	6.8	8.2	458	2.38

Die Temperatur des Thermostaten schwankte um den Wert 15 0 °C.

Die k- und k'-Werte sind in Fig. 5 gegen die Cl_2-Drucke graphisch aufgetragen und liefern die beiden eingezeichneten Kurven. Gleichzeitig ist durch eine Klammer der Cl_2-Druckbereich angegeben, in dem die Messungen Rellefson's vorgenommen worden sind.

Man sieht, daß die Reproduzierbarkeit meiner Versuche eine bedeutend bessere ist. Als wichtigstes Ergebnis gilt aber die Tatsache, daß in dem Druckbereich des Cl_2 von 11 — 340 die k-Werte sich nur um einen Faktor 2, die k'-Werte dagegen sich um mehr als das 15-fache ändern. Damit ist gezeigt, daß das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten $d[HCl]/dt$ und $d[COCl_2]/dt$ nur durch Gl. (38) in befriedigender Weise wiedergegeben werden kann. Das Schema der photochemischen

Figur 5



Phosgenbildung, das zur Ableitung der Gl. (38) diente, hat dadurch eine neue Stütze erfahren.

Der geringe Gang der k-Werte konnte auf Einflüsse sekundärer Art zurückgeführt werden.

Als erstes sei eine Quelle systematischer Fehler erwähnt, die in der Technik der Messung begründet war. Bei den Versuchen mit kleineren Drucken mußten die durch die Reaktion hervorgerufenen Druckdifferenzen, zumal die durch die Abnahme des H_2 bedingten, relativ groß sein, wenn man nicht eine zu große Streuung der Werte durch die Ungenauigkeit der Manometerablesungen erwarten wollte. Besonders galt dies für die Abnahme des H_2-Druckes, die ja bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen wurde. So ließ es sich nicht vermeiden, daß das gemessene Intervall sich über einen ziemlichen Teil des Gesamtablaufes der Reaktion erstreckte. In erster Linie nahm dabei der Wasserstoff stark ab. Es ist deshalb nicht mehr exakt, die Drucke arithmetrisch zu mitteln.

Eine genaue Ueberlegung zeigt, daß in diesen Fällen die zu den mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten gehörigen „mittleren" Drucke etwas unter den arithmetrisch gemittelten liegen müssen.

In Tabelle 19 sind es hauptsächlich die Versuche von Nr. 14 an aufwärts, in denen ein relativ großer Verbrauch an H_2 stattgefunden hat. Bei ihnen wäre daher eine Korrektur der k-Werte in dem Sinne erforderlich, daß durch Einsetzen kleinerer H_2-Drucke größere Konstanten erzielt würden. Wenn auch damit der Gang der Konstanten k im gesamten Bereich nicht ganz behoben wird, so wird er doch im Bereich kleinerer Chlordrucke stark abgeschwächt.

Andere Ursachen dieser Inkonstanz müssen in der Reaktion selbst begründet liegen. Es schien demnach, als ob die Voraussetzungen, die zur Ableitung der Gl. (38) führten, nicht ganz erfüllt waren.

Marshall u. Taylor (21) fanden bei der Einwirkung angeregter Hg-Atome auf CO-H_2-Gemische geringe Mengen Formaldehyd. Frankenburger (22) hat die Reaktion in strömendem Gas untersucht und gibt eine Quantenausbeute von 1.4 an. Da bei dieser Reaktion der erste Akt die Spaltung der H_2-Moleküle ist, wurde folgendes Schema diskutiert

$$H + CO + M = HCO + M$$
$$HCO + HCO = H_2CO + CO.$$

Es lag nahe, bei meinen Versuchen eine solche Nebenreaktion anzunehmen. Versuche mit überschüssigem Chlor, bei denen bis zu Ende belichtet wurde, ergaben jedoch, daß eine möglich Formaldehyd-Bildung unterhalb 0.5 mm liegen mußte.

Darauf wurden bei einer Reihe von Versuchen die k-Werte über den ganzen Reaktionsverlauf, also nicht nur in dem ersten Intervall, bestimmt. Es sollte festgestellt werden, ob Reaktionsprodukte irgendwelcher Art von Einfluß sind. Die Ergebnisse zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 20.

mittlere Drucke mm				
$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$\overline{H_2}$	$k_{gef.}$	k n. Kurve Fig. 5
282.2	128.4	70.0	410	430
242.8	106.2	2.7	378	425
191.8	76.4	31.5	300	420
109.9	50.1	13.3	319	360
		Tabelle 21.		
285.2	130.9	705.5	430	430
248.3	109.8	54.7	361	425
		Tabelle 22.		
181.9	188.4	92.7	406	415
148.4	171.7	75.9	322	390

Man beobachtet also innerhalb der einzelnen Versuche ein Absinken der Konstanten unter die Werte, die die durch den Verlauf der k-Kurve in Fig. 5 bestimmt werden. Dieses Absinken macht sich bereits im zweiten Intervall deutlich bemerkbar. Damit ist gezeigt, daß ein Einfluß der Reaktionsprodukte in der Richtung vorhanden ist, daß mit fortschreitender Reaktion das Verhältnis H_2/ CO abnimmt.

Es liegt nahe, solche Einflüsse auch bei den Versuchen mit geringeren Drucken anzunehmen. Da bei diesen die Intervalle sich über einen beträchtlichen Teil der Reaktion erstrecken, würde das bedeuten, daß man für

den Anfang der Reaktion höhere k-Werte als die gefundenen anzunehmen hat. Damit ist eine weitere Erklärung für den schwachen Gang der Konstanten k geliefert.

Der Kettenabbruch.

Von großem Interesse war die Frage nach dem Kettenabbruch der gekoppelten HCl- und $COCl_2$-Bildung. Es waren von vornherein vier Möglichkeiten vorhanden. Der Kettenabbruch konnte erstens durch den der reinen $COCl_2$-Bildung zugehörigen besorgt werden, zweitens durch den der reinen HCl-Bildung und drittens durch die Summe beider. Eine vierte Möglichkeit bestand darin, daß durch die Koppelung beider Reaktionen ein vollkommen neuer kettenabbrechender Vorgang auftreten konnte.

Diese Frage sollte nun durch Versuche entschieden werden. Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst nur die Phosgenbildung ohne Zusatz von Wasserstoff gemessen wurde. Die Reaktionskonstanten wurden in der üblichen Weise nach:

$$x = \frac{d\,[COCl_2]/dt}{[Cl_2]^{3/2}[CO]^{1/2}}$$ berechnet.

An einer bestimmten Stelle der Reaktion wurde Wasserstoff zugesetzt. Wie die folgenden beiden Tabellen zeigen, stiegen die Konstanten der Phosgenbildung sprunghaft um etwa 10% an.

Tabelle 23.

$Cl_2 = 146.4$ $CO = 144.5$ mm

$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$\overline{H_2}$	$dCOCl_2/dt$	x
140.5	138.6		5.95	3.03
128.4	126.5		4.92	3.00
114.1	112.1		4.05	3.13
95.8	93.9		2.86	3.15
78.3	76.4		1.93	3.19
	66.7 mm H_2 zugesetzt			
40.6	53.7	52.1	0.675	3.56

Tabelle 24.

$Cl_2 = 292.9$ $CO = 188.4$ mm

$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$\overline{H_2}$	$dCOCl_2/dt$	x
284.6	180.1		16.7	2.60
.	.		.	.
.	.		.	.
.	.		.	.
.	.		.	.
199.1	94.6		7.88	2.88
184.3	79.8		6.60	2.96
	48.1 mm H^2 zugesetzt			
169.8	70.3	43.3	5.94	3.21
144.8	61.2	33.0	4.75	3.42
130.8	52.0	22.6	3.56	3.30
112.8	42.8	13.8	2.68	3.42

Eine Erklärung für diese eigenartige Erscheinung findet man vielleicht in folgendem.

Da eine Hemmung der Phosgenbildung durch die Gegenwart von H_2 nicht stattfindet, muß man annehmen, daß der maßgebliche Kettenabbruch der der reinen Phosgenbildung ist:

$$COCl + Cl = CO + Cl_2.$$

Die Förderung der Phosgenbildung um etwa 10% könnte erstens dadurch bedingt sein, daß der obige kettenabbrechende Vorgang durch die Gegenwart von H_2 gehemmt wird. Das ist aber sehr unwahrscheinlich. Eine Reaktion von COCl mit H_2 würde jedenfalls auch die Phosgenbildung nach:

$$COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$$

hemmen. Es ist eher anzunehmen, daß durch eine Nebenreaktion eine zusätzliche Menge Phosgen gebildet wird. Da nun nach Marshall u. Taylor H-Atome sich an CO unter Bildung von HCO anlagern, ist es vernünftig, folgenden Mechanismus vorzuschlagen:

$$H + CO = HCO$$
$$HCO + Cl_2 = COCl_2 + H.$$

Die H-Atome werden regeneriert, sodaß der übrige Mechanismus unbeeinflußt bleibt.

Es folgt somit mit großer Sicherheit, daß hier die Kettenträger, genau wie bei der reinen Phosgenbildung, in der Hauptsache nach:

$$COCl + Cl = CO + Cl_2$$

vernichtet werden. Vom Standpunkt der reinen HCl-Bildung heißt das, daß letztere unter diesen Umständen durch die Gegenwart des CO gehemmt wird. Die spezifisch fördernde Wirkung des CO auf den Kettenabbruch, die in den Reaktionen:

$$CO + Cl = COCl$$
$$COCl + Cl = CO + Cl_2$$

zum Ausdruck kommt, verursacht eine niedrigere, stationäre Cl-Konzentration als sie bei der Abwesenheit von CO vorhanden wäre. Ein Versuch, bei der die reine HCl-Bildung gemessen wurde, konnte dies bestätigen. Wegen Explosionsgefahr wurde die Intensität des Lichtes mit einer Gitterblende auf $^1/_3$ geschwächt. Es ergab sich bei den Drucken $Cl_2 = 67.9$ und $H_2 = 27.4$

$$\Delta H_2/\Delta t = 5.94.$$

Da die Bildungsgeschwindigkeit annähernd mit der ersten Potenz der Lichtintensität steigt, ergibt sich für das ungeschwächte Licht

$$\Delta H_2/\Delta t = 3 \cdot 5.94 = 17.8.$$

Zum Vergleich sei Versuch 11 der Tabelle 19 herangezogen. Dort wurde bei den Drucken $Cl_2 = 62.5$, $H_2 = 27.9$ und $CO = 60.9$

$$\Delta H_2/\Delta t = 2.6 \quad \text{gefunden.}$$

Das bedeutet eine Hemmung der HCl-Bildung auf etwa $^1/_7$.

Umgekehrt kann man hieraus folgern, daß bei diesen Drucken die Gegenwart des H_2 auf die Phosgenbildung eine merkbare, wenn auch sehr geringe Hemmung ausüben muß. Ein solcher Schluß ist natürlich nur dann statthaft, wenn die Kettenabbruchreaktionen der reinen HCl- sowie $COCl_2$-Bildung noch unabhängig voneinander verlaufen und erstere zur letzteren einen zusätzlichen Betrag liefert.

Diese geringe Hemmung der Phosgenbildung muß nun durch eine Förderung derselben, wie sie oben erwähnt wurde, so überlagert sein, daß, wie die Versuche zeigten,

im Endeffekt noch ein Plus gegenüber der reinen Phosgenbildung resultiert.

Im Anschluß an diese Ueberlegungen war es interessant zu erfahren, wie bei den Versuchen mit noch niedrigeren Drucken die beiden Reaktionen sich gegenseitig beeinflussen. Mit Abnahme des Druckes tritt dort nämlich die spezifische Wirkung des CO auf die Rekombination der Cl-Atome immer mehr zurück. Der normale kettenabbrechende Vorgang der Phosgenbildung wird allmählich durch den der Vernichtung der Cl-Atome an der Wand abgelöst. Hat sich dieser Wechsel im Kettenabbruch praktisch vollzogen — was bei meinen Versuchen allerdings nicht erreicht wurde — so könnte man Folgendes erörtern.

Da bei der reinen HCl-Bildung, wie es sehr wahrscheinlich ist, der Kettenabbruch ebenfalls von den Cl-Atomen ausgeht, und diese in einer von dem übrigen Mechanismus unabhängigen Weise verschwinden, so würde das bedeuten, daß hier beide Kettenabbrüche identisch würden. Bei sehr niedrigen Drucken dürften dann die beiden Reaktionen sich gegenseitig nicht mehr beeinflussen, wenn man von der Nebenreaktion, die bei hohen Drucken zur Förderung der Phosgenbildung führt, absieht.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß bei den geringsten Drucken, bei denen gemessen wurde, die reine Phosgenbildung kaum mehr beeinflußt wird. In den beiden folgenden Tabellen sind je eine reine Phosgenbildung und im Vergleich dazu eine gemischte Reaktion zusammengestellt.

Tabelle 25.

$Cl_2 = 20.2$ $CO = 25.5$ mm

$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$d[COCl_2]/dt$	
19.6	24.9	0.0701	
18.2	23.5	0.0652	
16.9	22.2	0.0535	
16.5	21.2	0.0516	Im Vergleich dazu Versuch Nr. 21 mit $H_2 = 7.24$ mm.

Tabelle 26.

$Cl_2 = 38.6$ $CO = 40.0$

37.1	38.4	0.33	Im Vgl. dazu Versuch Nr.
34.0	36.1	0.32	18 mit $H_2 = 15{,}8$ mm.

Was nun die reine HCl-Bildung betrifft, so konnte bei den kleinsten angewandten Drucken nur noch eine viel kleinere Hemmung durch die Gegenwart des CO festgestellt werden. Das zeigten einige Versuche, von denen folgender herausgegriffen sei:

Tabelle 27.

$Cl_2 = 22.5$ $CO = 25{,}0$

Cl_2	H_2	$\Delta H_2/\Delta t$	
19.0	7.16	0.43	Im Vergleich dazu Versuch
16.5	7.24	0.27	Nr. 21 mit $CO = 21.2$ mm.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Abnahme der Drucke die Förderung der Phosgenbildung durch H_2 verschwindet, daß andererseits die HCl-Bildung immer weniger durch das CO gehemmt wird. Letzteres erklärt sich so, daß die beschleunigende Wirkung des CO auf die Rekombination der Cl-Atome immer mehr abnimmt. Bei noch niedrigeren Drucken, bei denen die Ketten der Phosgenbildung allein durch die Vernichtung der Cl-Atome an der Wand abgebrochen werden, wird dann voraussichtlich keine Hemmung der HCl-Bildung durch CO mehr stattfinden. Die kettenabbrechenden Vorgänge beider Reaktionen werden dort dieselben sein.

Es seien noch kurz Versuche über die gekoppelte HCl- und $COCl_2$-Bildung erwähnt, bei denen mit unterbrochener Belichtung gearbeitet wurde. Wie nach den obigen Ausführungen über den Kettenabbruch nicht anders zu erwarten war, zeigten sich auch hier, ganz analog der reinen Phosgenbildung, Nachwirkungen im Dunkeln. Diese betrafen die Phosgen- und Chlorwasserstoff-Bildung in gleichem Maße und waren von derselben Größe, wie sie im ersten Teil bei der Phosgenbildung beobachtet wurden.

Zum Schluß soll noch gezeigt werden, wie man aus den Versuchen zu einem Wert über die Konstante der Reaktion:

$$Cl + H_2 = HCl + H,$$

die mit k_6 bezeichnet sei, gelangt. Aus dem Schema, das zur Ableitung der Gl. (38) führte, folgt auch:

$$\frac{d\,[HCl]/dt}{d\,[COCl_2]/dt} = 2\,\frac{k_6\,K_{COCl}}{k_4}\,\frac{[H_2]}{[CO]\,[Cl_2]}$$

Da

$$\frac{d\,[HCl]/dt}{d[COCl_2]\,dt} = 2\frac{\Delta\,[H_2]}{\Delta\,CO}$$ ist, so erhält man

$$k_6 = \frac{k_4}{K_{COCl}}\,\frac{\Delta\,H_2\,[Cl_2]\,[CO]}{\Delta CO\,[H_2]}$$

Der letzte Bruch auf der rechten Seite stellt die Konstante k dar. Für sie sei aus den Versuchen ein mittlerer Wert 400 eingesetzt. K_{COCl} und k_4 sind für 283°abs in dem zweiten Teil der Abhandlung zu

$$K_{COCl} = 2.75\ 10^{-4}$$

$$k_4 = 3.36\ 10^{5}$$

bestimmt worden. Das liefert, wenn man k noch in Mol/Lit umrechnet,

$$k_6 = 2.88\ 10^{7}\ (\text{Mol/Lit})^{-1}\text{sec}^{-1}.$$

Dieser Wert entspricht einer Stoßausbeute von etwa 10^{-4}, wie sie bereits aus früheren Versuchen über die HCl-Bildung abgeleitet werden konnte (Bodenstein (23)).

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Versuche Rollefson's über die gekoppelte Phosgen- und Chlorwasserstoff-Bildung wegen ihrer mangelhaften Reproduzierbarkeit nicht geeignet sind, Einwände gegen den Mechanismus der photochemischen Phosgenbildung zu begründen.

Die Versuche wurden über einen sehr viel größeren Druckbereich wiederholt. Sie ergaben eine eindeutige Bestätigung des Bodenstein'schen Mechanismus der Phosgen-

bildung. Ein geringer Gang der Konstanten konnte auf seine Ursachen zurückgeführt werden.

Damit ist der neuerdings von Rollefson vorgeschlagene Mechanismus der photochemischen Phosgenbildung

$$Cl + Cl_2 = Cl_3 \text{ eingestelltes Gleichgew.}$$
$$Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$$

widerlegt.

Anschließend folgen Versuche und Diskussion über den Kettenabbruch, der im wesentlichen derselbe ist, wie bei der reinen Phosgenbildung.

Zum Schluß wurde ein Wert für die Konstante der Reaktion: $Cl + H_2 = HCl + H$ berechnet, der mit dem aus früheren Versuchen stammendem übereinstimmt.

Anhang

Es wurde die Voraussetzung (Seite 13) gemacht, das im Gleichgewicht zwischen CO, Cl und COCl [Cl] so klein sein soll, daß es als additives Glied neben [COCl] vernachlässigt werden darf. Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Annahme berechtigt war.

1. Das Abklingen.

Nach Verdunkeln des Lichtes besteht der Vorrat an Kettenträgern aus COCl **und** Cl. Es verschwinden in der Sekunde an Kettenträgern

$$-d\,[COCl]/dt = 2\,k_5\,[COCl]\,[Cl] + k'_5\,[Cl].$$

Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dieser Betrag zunächst nur vom COCl abgeht. Dann muß zur Wiederherstellung des Gleichgewichts Cl sich in COCl verwandeln. Diese Menge / Zeit wird mit dn/dt bezeichnet. Das wiederhergestellte Gleichgewicht findet Ausdruck in der Beziehung

$$\frac{[Cl] - dn/dt}{[COCl] + d[COCl]/dt + dn/dt} = \frac{COCl}{[CO]}$$

$$dn/dt = \frac{[Cl][CO] - K_{COCl}[COCl - K_{COCl}\,d[COCl]/dt}{K_{COCl} + [CO]}$$

Insgesamt beträgt also die Abnahme an COCl

$$-\left(d\,[COCl]/dt\right)_{gesamt} = -d\,[COCl]/dt - dn/dt$$

$$= d[COCl]/dt\left[\frac{K_{COCl}}{K_{COCl} + [CO]} - 1\right] - \frac{[Cl]\,[CO]}{K_{COCl} + [CO]} + \frac{K_{COCl}\,[COCl]}{K_{COCl} + [CO]}$$

Es wird eingesetzt:

$$[Cl] = \frac{K_{COCl} \cdot [COCl]}{[CO]}$$

$$d\,[COCl]/dt = -\,a\,[COCl]^2 - b\,[COCl]$$

$$-\left(d\,[COCl]/dt\right)_{\text{gesamt}} = +\,\frac{[CO]}{K_{[COCl]} + [CO]} \left[\,a\,[COCl]^2 + b\,[COCl]\,\right]$$

ihre Integration liefert

Gl. (3') $$d[COCl_2]/dt = \alpha \frac{[Cl_2]}{2} \cdot \frac{1}{\left[1 + \alpha \cdot \frac{[Cl_2]}{2\,d[COCl_2]'/dt}\right] 10^{\frac{t:\beta}{2.3\,(K_{COCl} + [CO])}}}$$

vergl. mit Gl. (3)

2. Das Ansteigen.

Hier entstehen pro Sekunde an Kettenträgern $d\,[COCl]/dt = 2\,J_{abs}[COCl]\,[Cl]$.

Angenommen, sie würden nur dem COCl-Vorrat zugefügt, dann muß das Gleichgewicht wiederhergestellt werden, in dem dn/dt Kettenträger / Zeit vom COCl verschwinden und als Cl auftreten. Wiederhergestelltes Gleichgewicht:

$$\frac{[Cl] + dn/dt}{[COCl] + d[COCl]/dt - dn/dt} = \frac{K_{COCl}}{[CO]}$$

$$dn/dt = \frac{K_{COCl}\left[d[COCl]/dt + [COCl]\right] - [CO][Cl]}{K_{COCl} + [CO]}$$

Es wird eingesetzt $[Cl] = [COCl]\,K_{COCl} / [CO]$

$$dn/dt = -\frac{K_{COCl}\;\; d\,[COCl]/dt}{K_{COCl} + [CO]}$$

Insgesamt beträgt die Zunahme an COCl:

$$+\left(d[COCl]/dt\right)_{gesamt} = d[COCl]/dt\left[1-\frac{K_{COCl}}{K_{COCl}+[CO]}\right]$$

Die Integration liefert

Gl. (7') $d[COCl_2]/dt =$

$$d[COCl'_2]/dt\left[1-\frac{2}{\left(\frac{t\,\beta}{K_{COCl}+[CO]}\right)\frac{1.74\ d[COCl_2]'/dt}{\alpha\,.\ [Cl_2]}+1}\right]$$

10

Man sieht, daß es jetzt auf die Bestimmung folgender Werte ankommt:

$$\alpha = \frac{k_4\ k'_5}{k_5} \text{ und}$$

$$\beta' = \frac{\beta}{K_{COCl}+[CO]} = \frac{k'_5\ K_{COCl}}{K_{COCl}+[CO]}$$

Letzterer Ausdruck tritt an die Stelle von $\beta/[CO]$. Aus der Abhandlung folgte für Zimmertemperatur $\log K_{COCl} \backsim -3.5$. Bei einem mittleren CO-Druck ($\log CO = -2.5$) beträgt K_{COCl} etwa 10% des letzteren.

Diese Feinheiten zu berücksichtigen, d. h. nach obiger Beziehung β' als Funktion von CO darzustellen, lohnt sich m. E. nicht.

Literatur

1. M. Bodenstein, Z. phys. Ch. 130, 422. (1927).
2. H. J. Schumacher, Z. phys. Ch. 129, 241. (1927).
3. M. Bodenstein u. T. Onoda, Z. phys. Ch. 131, 153. (1927).
4. M. Bodenstein, S. Lenher u. C. Wagner, Z. Phys. Ch. (B) 3, 459. (1927).
5. G. Schultze, Z. phys. Ch. (B) 5, 368. (1929).
6. H. J. Schumacher u. G. Stieger, Z. phys. Ch. (B) 13, 157. (1931).
7. H. J. Schumacher u. G. Stieger, Z. phys. Ch. (B) 13, 169. (1931).
8. Weigert u. Kellermann, Z. phys. Ch. 107, 1. (1923)—
9. T. Ichikawa, Z. phys. Ch. (B) 10, 299. (1930).
10. Kokotschaschwili, Z. phys. Ch. (B) 23, 431. (1933).
11. Briers, Chapmann u. Walters, J. Chem. Soc. (1926), 564.
12. Briers u. Chapmann, J. Chem. Soc. (1928), 1802.
13. Bodenstein u. Plaut, Z. phys. Ch. 110, 400. (1924).
14. Süßenguth, Diss. Hannover 19
15. Glißmann u. Schumacher, unveröffentl. Versuche.
16. Bodenstein u. Stieger, unveröffentl. Versuche.
17. Landolt-Börnstein I EGB S. 789.
18. Lenher u. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 52, 500. (1930).
19. H. J. Schumacher, J. Am. Chem. Soc. 52, 3132. (1930).
20. G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 56, 579. (1934).
21. Marshall u. Taylor, J. phys. Chem. 29, 1140. (1925).
22. Frankenburger, Z. f. Elektrochem. 36, 757.
23. M. Bodenstein, Trans. Farad. Soc. 27, 414. (1931).

Vorstehende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1933 bis Sommersemester 1934 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und die Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen besten Dank aussprechen.

Herrn Privatdozent Dr. H. J. Schumacher, der mir bei der Ausführung der Arbeit jeder Zeit mit Rat zur Seite stand, bin ich ebenfalls zu besonderem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 24. Februar 1910 wurde ich, Willy Brenschede, als Sohn des Kaufmanns Hugo Brenschede in Hamm in Westfalen geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1920 an besuchte ich die städt. Oberrealschule zu Hamm, die ich Ostern 1929 mit dem Reifezeugnis verließ. Von Sommersemester 1929 bis Wintersemester 1929/30 studierte ich Chemie an der Universität Bonn, von Sommersemester 1930 bis Sommersemester 1931 an der Universität Leipzig, wo ich den ersten Teil der Chemischen Verbandsprüfung ablegte. Von Wintersemester 1931/32 an studierte ich an der Universität Berlin. Hier legte ich Ende Wintersemester 1932/33 den zweiten Teil der Chemischen Verbandsprüfung ab.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Prof. Pfeiffer, Rheinboldt, Konen, Helfferich, Hein, Rassow, Debye, Bodenstein, Schlenk, Leuchs und Köhler.